

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ
И ПО ТЕХНОЛОГИИ
ЛАКОВ И КРАСОК

Работа № 8. Получение резинатов, линолеатов и нафтенатов 1	.50
Методические указания	
Литература	5
Глава IV. Способы изготовления лаков и красок	
1. Общие сведения о пленкообразующих материалах	5
2. Краткие сведения о способах пленкообразования	
3. Пигменты	
4. Наполнители	_
А. Лаки	
Работа № 1. Получение нитрошеллачной политуры	
Pahoma No 9 Honyyovy vymonyo (see	
Работа № 3. Получение этилцеллюлозного лака	
Работа № 4. Получение лака на основе смолы БМК-5 с пластифи-	
катором	61
эфира с метилметакрилатом	6
Работа № 6. Получение нитрокарбинольного лака	6
Работа № 7. Получение масляно-фенольного лака	64
Работа № 8. Получение эпоксидно-полиэфирного лака	6
Работа № 9. Получение эпоксидно-фенольного лака	66
Работа № 10. Получение электроизоляционного пропиточного битум-	
ного лака	
Работа № 11. Получение велосипедного битумного лака	
Работа № 12. Получение раствора полиэфира	
 Работа № 1. Получение нитроэмали для мебели	69
Работа № 2. Получение нитроэмалей на СВП	70
Работа № 3. Получение нитроглифталевых эмалей и груитов 1	
Работа № 4. Получение перхлорвиниловой эмали	
Работа № 5. Получение эмалей на сополимере CBX-40	75
Работа № 6. Получение эмали на сополимере винилхлорида с винил- ацетатом	76
Работа № 7. Получение эмульсионной краски на основе бутадиен-	
стирольного латекса	76
Работа № 8. Получение эмали на хлорсульфированном полиэтилене 1	78
Работа № 9. Получение эмалей на основе сополимеров винилхлорида с винилбутиловым эфиром, а также сополимеров с метил-	
	7 9
Работа № 10. Получение алкидно-мочевинных эмалей для малодит-	
ражных автомашин	30
Работа № 11. Производство алкидно-стиральной эмали для окраски узлов автомашин.	n •
Работа № 12. Получение алкидно-стирольной эмали для окраски	
Parama Nr. 12 Ti	82
Pahoma No 14 Tamerana	
Passama No 15 Transmission of the contract of	
Patroma No. 16 III	
Dahama Ma 17 II	
Работа № 17. Получение эпоксиднои эмали	56
гасота № 19. Получение эпоксидно-нитроцеллюлозных эмалей 18 Работа № 20. Получение термостойких кремнийорганических эмалей 18	o o
Работа № 21. Получение глифталевых эмалей для сельскохозяйствеи-) J
ных машии	0
D=6 16 00 T7	٠ <u>ـ</u>

Работа № 23. Получен	риловой эмали
В. Грунты, шпатлевки .	
<i>Работа</i> № 1. Получені	та для окраски резиновых изделий 192
Работа № 2. Получен	ивинилбутирального грунта 193
<i>; Работа</i> № 3. Получені	сидно-меламиновых груитов 194
/Работа № 4. Получені	сидной шпатлевки
<i>Работа №</i> 5. Получені	уретановой грунт-эмали 196
<i>)Работа №</i> 6. Получени	т-шпатлевки на основе низкомолекуляр.
ной эпок	смолы (красного цвета)
Работа № 7. Получен	ных сухих вальцованных паст (СВП) 197
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •

1212 Fy nei
13901

ПРЕДИСЛОВИЕ

Высокие темпы развития отечественной промышленности, намеченные историческими решениями XXII съезда КПСС, предусматривают бурный рост промышленности синтетических полимерных материалов. В докладе о Программе Коммунистической партии Советского Союза товариц Н. С. Хрущев отметил, что производство синтетических смол и пластических масс к 1980 г. будет увеличено в 57—63 раза по сравнению с производством этих материалов в 1960 г.

Хотя после съезда прошло мало времени, но уже сейчас, как указал Н. С. Хрущев в своем докладе на ноябрьском (1962 г.) Пленуме ЦК КПСС, эта цифра занижена и не соответствует темпам роста исследований в химии

полимеров и масштабом применения их в народном хозяйстве.

Ноябрьский Пленум ЦК КПСС отметил, что Советский Союз обладает неограниченными сырьевыми возможностями для производства синтетических материалов, имеется большое количество законченных разработкой новых технологических процессов, обеспечивающих получение материалов более дешевых, более стойких и более доступных. Эти материалы—полиэтилен, стеклопласты, синтетические смолы (феноло-формальдегидные, эпоксидные и др.)— находят широкое применение и в промышленности, и в строительстве, и в производстве изделий бытового назначения.

В настоящее время технология синтетических полимеров для производства пластических масс настолько приблизилась к технологии пленкообразующих веществ, что трудно раздельно классифицировать синтетические полимеры (смолы) для лакокрасочных покрытий и для пластмасс.

Современные достижения химии и технологии высокополимеров дают возможность перевести производство лаков и красок на новую сырьевую

базу — синтетические материалы.

Внедрение полимерных материалов в лакокрасочную технологию оказывает серьезное влияние и на совершенствование технологических процессов изготовления и применения лаков и красок. Известно, например, что изготовление и применение лаков и красок связано с расходованием значительных количеств растворителей, дорогостоящих, токсичных и огнеопасных.

Внедрение методов полимерной химии в лакокрасочную технологию привело к разработке новых видов покрытий без применения органических растворителей (водоразбавляемые эмульсионные и латексные краски, покрытия из непредельных полиэфирных смол, мономеров, покрытия из расплава смол и т. д.).

Полимерными материалами интересуются работники самых различных отраслей народного хозяйства, многие из которых обучаются в заочных

вузах по химико-технологическим специальностям, связанным с производством и применением полимеров. В связи с этим возникла потребность в практическом руководстве лабораторными работами по исследованию и испытанию полимерных материалов лакокрасочного назначения. Таким образом, данный лабораторный практикум предназначен прежде всего для студентов химико-технологических факультетов заочных вузов и рекомендован для издания Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР. Практикум может быть полезен и инженерно-техническим работникам цеховых и заводских лабораторий, занятых анализом лакокрасочных материалов при их изготовлении и применении.

«Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ», написанное В. С. Киселевым и изданное Госхимиздатом в 1948 г., несмотря на его большую ценность, в настоящее время не отражает современное состояние химии и технологии пленкообразующих, особенно по разделу синтеза высокомолекулярных соединений лакокрасочного назначения. Последние нашли широкое применение в лакокрасочной промышлен-

ности только за последние годы.

В практикуме авторы приводят новые данные в области химии полимерных материалов. Глава I знакомит с физико-химическими и химическими методами анализа сырья и полуфабрикатов. В главе II рассматриваемое сырье (мономеры) характеризуется по способам получения и по основным реакциям качественного и количественного анализа. Здесь же приведены методы анализа синтетических смол по важнейшим показателям.

В главе III приводятся методы синтеза высокомолекулярных соединений конденсационного и полимеризационного типов, используемых в качестве пленкообразователей при изготовлении продукции лакокрасочного назначения. В главе IV описываются основные способы изготовления лаков и эмалей различного назначения. Каждая глава снабжена краткими методическими указаниями, облегчающими выбор наиболее рационального типа работы с учетом практического опыта студента и характера работы, выполняемой им на предприятии.

Авторы глубоко благодарны М. Ф. Сорокину, К. А. Лялюшко, С. В. Якубович и З. А. Роговину за ценные советы и замечания, сделан-

ные ими при рецензировании рукописи.

Авторы будут весьма признательны за критические замечания и указание недостатков, обнаруженных в книге.

П.Г. Коновалов В.В. Жебровский В.В. Шнейдерова

глава і

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ (МОНОМЕРОВ), ПОЛУПРО- ДУКТОВ И ГОТОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сырьем для пленкообразующих являются главным образом органические вещества, в том числе продукты природного происхождения и синтетические.

Растительные масла, природные смолы, эфиры целлюлозы, асфальты, пеки, гудроны используются как в виде растворов в различных органических растворителях, так и для модификации при синтезе искусственных смол. Для синтеза искусственных смол применяются многоатомные спирты, многоосновные и жирные кислоты, фенолы, альдегиды, кетоны, эфиры, углеводороды, их галоидные производные, азотсодержащие производные и т. д.

При лабораторном изучении синтеза и получении пленкообразующих веществ необходимо прежде всего ознакомиться с основными видами сырья, их свойствами, методами получения, а также с методами анализа основных констант, характеризующих свойства продуктов и их качество.

Методы анализа сырья можно разделить на две основные группы: **А.** Физико-химические методы анализа и Б. Химические методы анализа.

! А, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Определение внешнего вида продукта

Внешний вид продукта дает визуальную характеристику его качества. При этом отмечают: а) с о с т о я н и е п р о д у к т а — может быть твердый, мягкий или жидкий; б) ц в е т — может колебаться в пределах от бесцветного до черного; в) и з л о м твердого продукта — может быть блестящий, матовый, раковистый и т. д.; г) з а п а х масла или жира — определяют растиранием тонкого слоя на стеклянной пластинке при 20°.

2. Определение цвета продукта

Определение цвета материалов лакокрасочного назначения производят

с помощью йодометрической шкалы.

Йодсметрическая шкала представляет собой ряд растворов йода различной концентрации в 10%-ном растворе КЈ. Основным является раствор с содержанием 4000 мг йода в 100 мл 10%-ного раствора КЈ. Каждый последующий раствор содержит йода в 1,3 раза меньше на то же количество 10%-ного раствора КЈ. Для точности растворы шкалы оттитровываются серноватистокислым натрием.

Для определения цвета испытуемое масло заливается в пробирку одинаковую по размеру и из того же стекла, что и заполненные пробирки йодометрической шкалы, и по шкале определяется место испытуемого образца.

Цвет смол или лаков также определяется с помощью йодометрической шкалы, для чего предварительно приготовляют 10%-ный раствор испытуе-

мой смолы в спирте или бензоле.

3. Определение прозрачности и отстоя масел

Для определения прозрачности и отстоя масло нагревают на водяной бане до 30—40°, затем охлаждают до 20° и, хорошо перемешав, вливают в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл с делениями по 0,5 мл. Цилиндр выдерживают в термостате при 15—20° 48 час. Количество отстоя рассчитывают по объему. Прозрачность определяют в проходящем и отраженном свете на белом экране.

4. Определение растворимости

Определение растворимости масел производят на холоду в следующих растворителях: спирте, петролейном эфире, серном эфире, бензоле, хлороформе.

Для испытания в пробирку вносят масло и растворитель в соотноше-

нии 1:5 и перемешивают стеклянной палочкой 1—3 мин.

Растворимость смол определяется как качественно, так и количественно.

Качественное определение растворимости. 1 г хорошо измельченного испытуемого материала помещают в пробирку с притертой пробкой, приливают 10 мл растворителя и оставляют на 2 час. при комнатной температуре, иногда встряхивая. Через 2 час. отмечают изменения, происшедшие в пробирках.

В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить растворимость его при повышенной температуре. Для этого пробирку с испытуемой смесью нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 1/2 час., после чего вновь отмечают изменения и фикси-

руют растворение или органическое набухание.

Количественное определение растворимости. 1 г хорошо измельченного материала помещают в коническую колбу и растворяют в 10 мл испытуемого растворителя. Затем из бюретки к раствору приливают осадитель (по каплям при постоянном помешивании) до появления неисчезающей мути. Количество добавленного осадителя в миллиметрах, приходящееся на 1 мл взятого растворителя, является количественной характеристикой растворимости полимера в данном растворителе. Это число тем больше, чем лучшей растворяющей способностью обладает растворитель по отношению к данному материалу.

. 5. Определение содержания влаги в продукте

Определение воды в масле. В фарфоровой чашке стеклянной палочкой смешивают навеску около 5 г масла со взвешенным и предварительно прокаленным песком и высушивают при 100—105° в атмосфере инертного газа до постоянного веса. Содержание воды вычисляют по формуле

$$x=\frac{a-b}{c}\cdot 100,$$

где a — вес чашки с маслом, песком и палочкой до сушки, z;

b — то же, после сушки, ϵ ;

с — навеска масла, г.

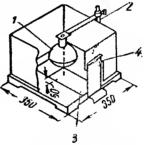
Определение влажности ускоренным методом при сушке материала инфракрасной лампой. Для определения используют установку, показанную на рис. 1.

Около 2 г испытуемого материала взвешивают в чистой жестяной чашечке. Последнюю ставят в установку под лампу в центр освещенного

круга на 5—10 мин. Затем чашку с пробой охлаждают и взвешивают, повторяя процедуру до достижения постоянного веса пробы. По разнице весов вычисляют процент влажности

материала.

Определение влажности с помощью прибора Дина и Старка (в смолах). Испытуемый материал в количестве 50 г в измельченном состоянии вводят в стеклянную короткогорлую колбу, туда же помещают несколько кусочков пемзы и вливают пипеткой 100 мл заранее перегнанного бензина (кипящая фракция выше 95°, уд. вес=0,735—0,755). Колбу корковой пробкой плотно присоединяют к отводной трубке приемника (с объемной градуировкой). К холодильнику на шлифе или корковой пробкой присоединяют приемник



(рис. 2).

Рис. 1. Установка с лампой инфракрасного излучения:

 Л — лампа излучатель; 2 штатив; 3 — экран из белой жести; 4 — задвижка для устаиовки образцов

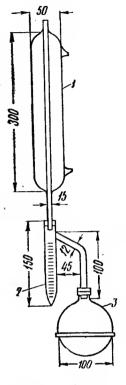


Рис. 2. Прибор Дина и Старка: 1 — холодильник; 2 приемиик; 3 — колба

Колбу прибора нагревают, регулируя скорость перегонки так, чтобы из холодильника в приемник падали 2—4 капли воды в секунду. Перегонку прекращают, когда объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Отсчет объема производят после того, как приемник и собравшаяся в нем жидкость примут комнатную температуру. Процент влаги в смоле равен удвоенной величине объема отогнанной воды.

6. Определение удельного веса

Удельный вес выражает отношение массы тела к его объему при данной температуре и является одной из основных характеристик для каждого вещества.

Удельный вес веществ определяется ареометром, пикнометром и на

весах Мора-Вестфаля.

Для определения удельного веса ареометром жидкость заливают в цилиндр, так чтобы при погружении в нее ареометр не касался дна. Цилиндр помещают в термостат с температурой 20° и выдерживают в нем 20 мин. Затем отсчитывают значения удельного веса на шкале ареометра.

Для определения удельного веса жидкого продукта пикнометр о м взвешивают дистиллированную воду (при температуре 20°), налитую в тщательно промытый пикнометр, а затем испытуемое вещество, налитое туда же (при плотно закрытой пробке и удаленном через капилляр избытке

Делением веса исследуемого вещества на вес того же объема воды получают удельный вес исследуемого вещества при данной температуре.

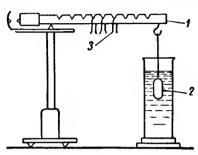


Рис. 3. Весы Мора-Вестфаля: 1 — коромысло, $\frac{1}{2}$ — ареометр, $\frac{1}{3}$ — разно-

Определение удельного веса смол может производиться на весах Мора-Вестфаля (рис. 3) или пикнометром.

В последнем случае пикнометр после определения веса с дистиллированной водой высушивают до постоянного веса и помещают в него 2—3 г измельченной смолы. После взвешивания пикнометра со смолой в него вливают дистиллированную волу и осторожным встряхиванием и нагреванием открытого пикнометра на водяной бане удаляют пузырьки воздуха. Затем пикнометр доливают до мениска дистиллированной водой, плотно закрывают и ставят в ванну с дистиллированной водой при температуре 20°. После этого вынимают из воды, тщательно протирают и взвешивают.

Удельный вес смолы (х) определяют по формуле

$$x = \frac{c-a}{(b-a)-(d-c)},$$

где c — вес пикнометра со смолой, c:

a — вес сухого пикнометра, ϵ ;

b — вес пикнометра с водой, ϵ :

d — вес пикнометра со смолой и водой, z.

7. Определение вязкости

В лабораторной технике обычно определяют условную вязкость. Условная вязкость лакокрасочных материалов (пленкообразующих веществ) определяется вискозиметрами ВЗ-1, ВЗ-4, шариковым и др.

Наиболее употребляемым методом является определение вязкости с помощью ВЗ-4, который представляет собой цилиндрический пластмассовый резервуар, переходящий в полый конус с соплом из нержавеющей стали высотой 2 мм и диаметром 4 мм. Общий объем вискозиметра равен 100 мл. Вискозиметр закрепляется на штативе винтами.

Для определения условной вязкости в тщательно промытый и высушенный вискозиметр ВЗ-4 заливают, закрыв отверстие сопла, перемешанный и профильтрованный испытуемый материал с температурой 20° (точно до уровня краев вискозиметра). Затем открывают отверстие сопла, одновременно включив секундомер, и спускают жидкость в сосуд определенной емкости, поставленный под вискозиметр. Секундомер останавливают в момент появления разрыва струи вытекающей жидкости.

Время в секундах, пошедшее на истечение материала из вискозиметра, принимается за величину условной вязкости испытуемого материала.

8. Определение коэффициента рефракции

Одним из характерных физических свойств жидкостей и прозрачных сред является способность преломлять световые лучи.

Отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления (п) при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая показателем преломления, или коэффициентом рефракции. Величина n зависит от температуры, длины световой волны и давления. Для большинства органических жидкостей повышение температуры на 1° вызывает уменьшение n на $3.5 \cdot 10^{-4} - 5.5 \cdot 10^{-4}$. Однако некоторые жидкости, особенно вблизи точки кипения, имеют коэффициент (n), доходящий до $7 \cdot 10^{-4}$. Для большинства стекол повышение температуры вызывает небольшой рост величины n.

Для получения значения n с точностью до $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ температура образна должна поддерживаться с точностью $\pm 0.2^{\circ}$. При повышении давления на 1 am n жидкостей увеличивается на $3 \cdot 10^{-5}$.

Величина показателя преломления сильно зависит от длины волны применяемого света. Поэтому величины п можно сравнивать только в том случае, если они относятся к одной и той же длине волны λ. Для определения коэффициента рефракции чаще пользуются рефрактометром Аббе (рис. 4), применяемым для исследования веществ, имеющих коэффициент преломления от 1,3 до 1,7.

Основную часть рефрактометра составляют две призмы $(n_D = 1,75)$, заключенные в металлическую оправу. При помощи петли обе оправы с призмами соединены так, что нижнюю можно откидывать. В оправах имеются отверстия для термостатирующей жидкости и для термометра. Для наблюдения служит металлическая трубка с окуляром, объективом и компенсатором, снабженным крестом из нитей. Эту трубку можно вращать по Рис. 4. Схема устройства рефгоризонтальной оси. Для отсчета показаний прибора имеется шкала. Шкала прочно соединена с трубкой и вместе с ней вращается по горизонтальной оси.

1 — зрительная труба; 2, 3 — стеклянные призмы; 4 — подставка; 5 — дуга с деленнями; 6 — планка; 7 — зажны поризонтальной оси.

1 — зрительная труба; 2, 3 — стеклянные призмы; 4 — подставка; 5 — дуга с деленнями; 6 — планка; 7 — зажны поризонтальной оси.

Рефрактометром измеряют предельный угол полного внутреннего отражения при наблюдении за лучом, преломленным в данной

рактометра Аббе:

12— зрительная труба; 13— цветной компенсатор; 14, 15—вниты; 16—круг с пеленнями; 17 — крышка

испытуемой жидкости. Предельный угол полного внутреннего отражения на шкале прибора сразу дает величину показателя предомления с точностью до 0,00002, причем за единицу принят показатель преломления воздуха.

Перед употреблением рефрактометра следует убедиться в правильности его показаний. Для проверки прибора пользуются нормальной жидкостью (а-монобромнафталин) и специальной стеклянной пластинкой с коэффициентом преломления 1,5170, которая прилагается к каждому аппарату.

9. Определение зольности продукта

Определение зольности масел. В фарфоровом тигле отвешивают 5—10 г профильтрованного масла, погружают в него свернутый из беззольной фильтровальной бумаги фитиль и зажигают его. Полученный остаток обра-

батывают горячей водой и фильтруют через беззольный фильтр, затем тщательно промывают. Фильтрат и промывные воды собирают в отдельный сосуд. Фильтр и осадок смачивают чистой перекисью водорода и сжигают в том же тигле. После охлаждения в тигель вливают фильтрат, выпаривают на водяной бане и остаток прокаливают до постоянного веса. После охлаждения тигель взвешивают и вычисляют зольность по формуле

$$x=\frac{a\cdot 100}{g},$$

гле a — вес золы в тигле, z;

g — навеска масла, ϵ .

Определение зольности смол. Навеску смолы 1—2 г осторожно сжигают в фарфоровом тигле, следя за тем, чтобы расплавленный продукт не перелился через край. После сжигания прокаливают до постоянного веса и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Зольность выражают в процентах к взятой навеске.

Определение зольности нитроцеллюлозы. 1—2 г сухой нитроцеллюлозы отвешивают на аналитических весах в прокаленный и тарированный тигель, увлажняют 10—15 каплями химически чистой HNO3 (уд. вес 1,38), ставят на песчаную баню и под неплотно закрытой крышкой осторожно нагревают до превращения в смолообразную массу. Затем тигель нагревают до полного удаления окислов азота, после чего прокаливают в муфельной печи до постоянного веса.

Процент золы вычисляют по отношению к взятой навеске сухого коллоксилина.

10. Определение содержания летучих веществ

Для определения 50 г измельченной смолы помещают в колбу емкостью 1 л, приливают 400—500 мл горячей (60—80°) воды и присоединяют колбу к парообразователю с холодильником, соединенным с аллонжем и приемной бюреткой емкостью 50 мл. На нижний конец бюретки надевают отводную резиновую трубку, конец которой опускают в мерный цилиндр емкостью 200 мл. Перед началом отгонки бюретку и резиновую трубку заполняют водой до одного уровня (кран бюретки должен быть открыт). Отбирают 200 мл дистиллята, переходящего в приемник, прекращают перегонку и отмеривают количество летучих веществ, плавающих на поверхности воды в бюретке в виде слоя масла.

11. Определение скорости испарения растворителей

В основе определения лежит изучение кинетики испарения при помощи торзионных весов.

Для испытания на предварительно взвешенную чашечку торзионных весов вносят 0,15—0,20 г испытуемого растворителя или лака. Затем через определенные промежутки времени образцы взвешивают. Первое взвешивание производят по возможности сразу же после внесения материала. Испытание продолжают до получения постоянного веса. Результаты сводят в таблицу и строят график зависимости веса материала от продолжительности испарения.

Процентное содержание смолы (Ссм) в лаке определяют по формуле

$$C_{\text{CM}} = \frac{A_0 \cdot a \cdot 100}{100 A_t} = \frac{A_0 \cdot a}{A_t} ,$$

где A_0 — вес образца в начальный момент, ϵ ;

 A_t — вес материала в момент времени t, z;

а — концентрация смолы в начальный момент, %. Остаточную концентрацию смолы определяют, получив постоянный вес материала после полного испарения растворителя.

12. Определение температуры размягчения

Производится по прибору Кремер — Сарнова или по методу кольца и шара.

Определение температуры размягчения по Кремер—Сарнову состоит в том, что слой смолы толщиной 5 мм, находящийся под давлением 5 г

ртути, нагревают в стеклянной трубке и отмечают ту температуру, при которой ртуть проходит

через слой смолы.

Прибор состоит из двух стеклянных стаканов: наружного диаметром 8 см и высотой 15 см и внутреннего диаметром 6 см и высотой 10 см (рис. 5). Внутренний стакан укрепляется в специальном наружном диске и имеет крышку с пятью отверстиями. В одно отверстие вставляют термометр, в остальные — стеклянные трубки с внутренним диаметром 6 мм, отшлифованные с торцов. В наружный стакан наливается слой глицерина высотой 5 см. Термометр укрепляют так, чтобы шарик ртути находился на уровне испытуемой смолы.

Для определения стеклянные трубки ставят торцом на смоченное водой стекло и заливают предварительно расплавленной испытуемой смолой. После застывания смолу выравнивают ножом по торцу трубки и резиновой трубкой соединяют со стеклянными трубками того же диаметра, но высотой 10 см, в которые наливают по 5 г ртути. После этого трубки вставляют в аппарат и постепенно нагревают его, повышая температуру на 1—2° в минуту, пока ртуть под давлением собственной тяжести не спустится через слой размягченной смолы на дно стакана.

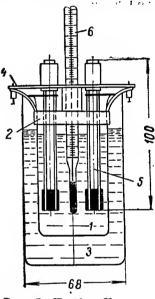


Рис. 5. Прибор Кремер-Сарнова:

1 — стакан диаметром 50 мм; 2 железиый поясок; 3— стакан дна-метром 70 мм; 4— крышка; 5 стеклянные трубки; 6 -- термо-

Температуру, при которой капля ртути падает на дно, считают температурой размягчения.

Расхождение между двумя определениями не должно превышать 1°. Определение температуры размягчения по методу кольца и шара. Сущность метода заключается в том, что слой смолы высотой 6,3 мм, находящийся под давлением шара, нагревают в специальном аппарате и отмечают момент, когда шар прорывается сквозь размягчившуюся смолу.

Прибор для определения (рис. 6) состоит из двух латунных колецс внутренним диаметром 15,875 мм, высотой 6,35 мм и толщиной обода 2,25 мм; двух стальных полированных шариков диаметром 9, 53 мм, весом 3,45—3,55 г; толстостенного стакана с наружным диаметром 12 см, высотой 15 см и латунного штатива. На последнем укрепляются два латунных кольца на расстоянии 2,54 см друг от друга и термометр. Во внешний стакан вставляется штатив с закрепленным на нем внутренним стаканом, куда и заливается глицерин до высоты 5 см.

Для определения температуры размягчения кольца, нагретые до 50°, помещают на медную амальгированную пластинку и наливают в них пред-

варительно расплавленную смолу. После остывания смолу сравнивают ножом с краями кольца, кольца укрепляют в штативе и в центре колец помещают шарик. После этого штатив помещают в прибор, выдерживают 15 мин. при комнатной температуре, а затем нагревают в приборе со скоростью 5° в мин.

За точку размягчения принимается температура, при которой смола продавливается под давлением шарика и касается поверхности ниж-

ней пластинки штатива.

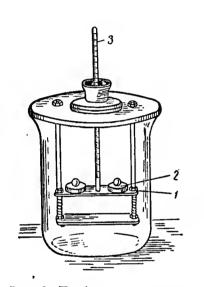


Рис. 6. Прибор для определения температуры размягчения:

1— металлический стержень; 2— латунное кольцо; 3— термометр

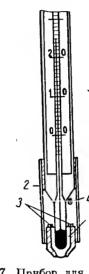


Рис. 7. Прибор для определения температуры каплепадения:

1 — стеклянный резервуар;
 2 — металлическая трубка;
 3 — соединительные штифты;
 4 — фиксирующее отверстие

13. Определение температуры каплепадения

Определение производится на приборе Уббелоде (рис. 7), состоящем из термометра, на который плотно надета металлическая трубка, снабженная небольшим отверстием с тремя короткими штифтами. В нижнюю часть трубки плотно вставляют небольшой стеклянный резервуар высотой 10 мм, с отверстием диаметром 3 мм с оплавленными краями. Испытуемую смолу тонко измельчают, насыпают в стеклянный резервуар и уплотняют. Прибор вставляют в большую пробирку и нагревают в наполненном глицерином стакане так, чтобы температура поднималась примерно на 1° в мин. Отмечают температуру, при которой отрывается и падает первая капля.

14. Определение температуры плавления и застывания

Точкой застывания (замерзания) или точкой плавления чистого вещества является температура, при которой твердые кристаллы вещества находятся в равновесии с жидкой фазой под давлением своих паров. Если к

этому состоянию равновесия приближаются путем охлаждения жидкости, то указанная температура называется точкой замерзания.

Для обычного определения точки плавления требуется очень малое количество вещества, сама методика и требуемое оборудование очень просты. Точка плавления практически не зависит от давления и поэтому может быть определена без дополнительных физических измерений или поправок.

Температура плавления. Температура плавления смолы всегда несколько

выше температуры размягчения.

Определение температуры плавления производят в капилляре диаметром 1 *мм*, запаянном с одного конца. Капилляр плотно заполняют хорошо измельченной смолой слоем в 5—6 *мм*, прикрепляют при помощи резино-

вого кольца к термометру так, чтобы нижний конец капилляра совпадал с шариком термометра, и помещают в

прибор для определения температуры плавления.

Медленно нагревая глицерин или другую жидкость, налитую в прибор так, чтобы температура в минуту поднималась на 1°, наблюдают момент полного расплавления смолы и образования верхнего мениска. Температура, соответствующая этому моменту, и принимается за температуру плавления.

Точки плавления очень малых количеств веществ определяют на нагревательных столиках с чувствительной термопарой под микроскопом. Истинной точкой плавления является температура, при которой пропадает интерференционная окраска и нарушается пространствениая решетка вещества.

Определение температуры застывания в приборе Жукова (рис. 8). Прибор представляет собой стеклянный сосуд (1) с двойными стенками, между которыми находится воздух. В прибор при помощи пробки (2) вставляется широкая пробирка (3).

Для испытания материал отвешивают в стаканчик в количестве около 25 г и помещают в термостат, в котором поддерживается температура несколько выше температуры плавления испытуемого материала.



3 — широкая пробирка; 4 —

плавления испытуемого материала.

Когда материал расплавится, его переносят в прибор Жукова, который закрывают корковой пробкой со вставленным в нее термометром (4). Кончик термометра погружают в расплавленный материал и дают ему остыть до температуры немного ниже температуры его застывания. Затем прибор энергично встряхивают, при этом температура начинает быстро повышаться (за счет теплоты кристаллизации), доходит до максимума, а потом начинает медленно снижаться. Наблюдаемая при этом максимальная температура и является температурой застывания испытуемого материала.

15. Определение пенетрации (проницаемости) смол

Под проницаемостью, или мягкостью, смол понимают свойство смол оказывать сопротивление входящей в массу игле при одной и той же на-

грузке.

Пенетрацию определяют прибором Ричардсона (рис. 9). Он состоит из штатива, укрепленного на подставке, к которой присоединен подвижной столик. На штативе имеется кронштейн с зажимным приспособлением и циферблат со стрелкой. Прибор снабжен специальным часовым механизмом с секундным маятником.

Нижний конец штанги при движении вниз упирается в верхнюю часть иглодержателя. Последний скользит в нижней части кронштейна и удерживается кнопкой при помощи пружины. Иглодержатель имеет на себе груз. Игла укреплена при помощи винта в нижней части иглодержателя. Игла

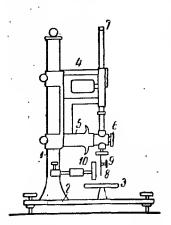


Рис. 9. Прибор для определения пенетрации:

1— штатвв; 2— подставка; 3— подвижной столик; 4— верхняя часть кронштейна; 5— инжияя часть кронштейна; 6— зажимное приспособление; 7— груз; 8— игла; 9— винт; 10— зеркало

на конце сточена на конус, но острие у нее притуплено и имеет вид круга диаметром 1 мм. Иглодержатель с грузом весит 100 г (вес груза 50 г). Для точной установки иглы над поверхностью смолы служит зеркало.

Для испытания смолу в расплавленном состоянии выливают в жестяные или стеклянные цилиндрические формы диаметром 50 мм и высотой 10 мм. Оставляют их стоять 1 час при ком-

натной температуре.

Прибор устанавливают в строго вертикальном положении с помощью уровня. Затем смолу в форме помещают на столик прибора и нажимают кнопку, удерживающую штангу. Передвигая штангу рукой, иглу приближают к поверхности испытуемой смолы на расстояние до 0,5 см. Затем с помощью винта иглу доводят до соприкосновения с поверхностью смолы. После этого штангу с кремальерой устанавливают рукой на иглодержателе и записывают первое показание стрелки на циферблате. Затем кнопкой освобождают иглодержатель на 5 сек. и сразу же производят второй отсчет показания циферблата.

Разность между первым и вторым отсчетом по циферблату дает твердость смолы. Циферблат имеет деления до 0,10 мм, причем 1° циферблата соответствует опусканию иглы на 0,1 мм.

Проницаемость испытуемой смолы в миллиметрах равна

$$v = x \cdot 0.1$$
,

где х — разность показаний циферблата прибора в градусах.

Определение повторяют три раза в разных точках поверхности испытуемого образца, отстоящих не менее чем на 10 мм от краев формы и друг от друга, и берут среднее значение.

После каждого определения кончик иглы отмывают растворителем и

насухо вытирают.

16. Определение времени отвердевания смол

На металлическую поверхность электрической плитки; нагретой до 160—200° (в зависимости от смолы), помещают 0,5 г смолы и при постоянном размешивании (стеклянной палочкой) отмечают по секундомеру промежуток времени от начала опыта до момента образования твердой корки или желатинирования.

Время отвердевания смол можно определить и на приборе Шифа. Прибор состоит из пробирки с отводной каучуковой трубкой, двух цилиндров, представляющих собой два сообщающихся сосуда, и парафиновой или глицериновой бани.

5 г испытуемого материала помещают в пробирку, а в оба цилиндра прибора наливают насыщенный раствор хлористого натрия. Пробирку ставят на баню, предварительно нагретую до 160°, и отмечают промежуток времени от начала опыта до прекращения выделения газообразных продуктов, что соответствует концу полимеризации.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Определение кислотного числа и числа омыления

а) В маслах

Кислотное число выражается количеством миллиграммов КОН, которое требуется для нейтрализации свободных кислот, находящихся в 1 г масла.

Для определения в конических колбах на аналитических весах (в двух параллельных пробах) отвешивают по 2—2,5 г высушенного и профильтрованного масла. При взбалтывании в колбы приливают по 20 мл нейтрального этилового спирта. Растворившиеся свободные жирные кислоты оттитровывают 0,1 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

В случае определения кислотного числа препарированных масел навески растворяют в спиртоэфирной или спиртобензольной смеси в соотно-

шении 1:1.

Кислотное число (к. ч.) вычисляют по формуле

$$\mathbf{K.\, Y.} = \frac{a \cdot F \cdot 5.6}{g},$$

где а — количество КОН, израсходованное на титрование, ма;

F — поправка к титру 0,1 н. КОН;

g — навеска масла, г;

5,6 — коэффициент, показывающий количество КОН в 1 мл 0,1 н. КОН, мг.

Число омыления показывает количество миллиграммов КОН, потребное для нейтрализации всех кислот, свободных и связанных, содержащихся в 1 г масла.

Число омыления масла определяют непосредственно после кислотного числа, титрование свободных жирных кислот производят не 0,1 н., а 0,5 н. спиртовым раствором КОН, записывают количество щелочи, израсходованной на титрование, и вычисляют кислотное число по следующей формуле:

$$K. \Psi. = \frac{a \cdot F \cdot 28}{g},$$

где 28— коэффициент, показывающий количество КОН в 1 мл 0,5 н. КОН, мг.

Далее определяют число омыления следующим образом.

В обе пробы раствора добавляют 0,5 н. спиртовой раствор КОН до 30 мл, после чего растворы нагревают до кипения на водяной бане (с обратным холодильником) и кипятят 30—40 мин. Одновременно ставят контрольный опыт — раствор, также содержащий 30 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН, нагревают в продолжение того же времени.

По окончании омыления, не охлаждая растворов, избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. НСІ в присутствии фенолфталеина. При этом на пробу, в которой омылялось масло, требуется меньше кислоты, чем на контрольную пробу, ибо часть КОН израсходована на омыление масла. Число омыления (ч. о.) определяют по следующей формуле:

$$4. o. = \frac{a \cdot F \cdot 28}{g},$$

где a — количество HCl, израсходованное на титрование избытка щелочи, MA;

F — поправка к 0,5 н. HCl;

р — навеска масла, г.

Разность между числом омыления и кислотным числом, указывающую количество миллиграммов КОН, необходимое для омыления нейтрального жира, называют эфирным числом.

Кислотное число смол показывает количество миллиграммов КОН, затрачиваемое при прямом титровании на холоду на нейтрализацию раствора 1 г смолы; число омыления показывает, какое количество миллиграммов КОН связывается при нагревании раствора 1 г смолы с избытком щелочи.

Для определения кислотного числа навеску 1,5-2 *г* измельченной смолы растворяют в 25 *мл* нейтральной смеси спирта и бензола (1:1) и титруют 0,5 н. спиртовым раствором КОН с фенолфталеином.

Вычисляют кислотное число по формуле

$$K. \mathbf{q.} = \frac{a \cdot F \cdot 28}{g}.$$

Для определения числа омыления к раствору, полученному при определении кислотного числа, добавляют 0,5 н. спиртовой раствор КОН до 30 мл и затем нагревают его на водяной бане с обратным холодильником 30 мин. Избыток щелочи тотчас оттитровывают обратно 0,5 н. Н₂SO₄ (или HCl). Параллельно с двумя пробами со смолой ставят третью контрольную пробу, содержащую все растворители, но без смолы.

Число омыления определяют по формуле:

4. 0. =
$$\frac{(a-b) F \cdot 28}{g}$$
,

где a — количество H_2SO_4 , израсходованное на обратное титрование избытка щелочи в контрольной пробе, mn;

b — количество H_2SO_4 , израсходованное на обратное титрование избытка щелочи в пробе со смолой, M n;

F — поправка к титру 0.5 н. H_2SO_4 :

д — навеска смолы, г.

в) Определение кислотных чисел темноокрашенных масел с помощью хемилюмине сцентного индикатора люцигенина

Навеску масла (5—10 z) растворяют в смеси, состоящей из 40 mn бензола и 20 mn метилового спирта, добавляют три капли 15%-ной перекиси водорода, полученной разбавлением пергидроля метиловым спиртом и 0,5 mn 0,1%-ного спиртового раствора люцигенина (нитрат N, N'-диметил-биакридилия).

Полученный раствор титруют 0,05 н. CH₃ONa. В эквивалентной точке возникает устойчивое, хорошо видимое в темном помещении свечение. Кислотные числа масел вычисляют по формуле

$$K. y. = \frac{v \cdot T \cdot 0,8235}{g},$$

где к. ч. — кислотное число испытуемого масла в мг КОН на 1 г;

v — объем 0,05 н. СН₃ОNа, мл;

g — навеска масла, ϵ ;

 \tilde{T} — титр раствора CH₃ONa; 0,8235 — коэффициент для пересчета в *мг* КОН.

2. Определение йодного числа

Йодное число характеризует способность масел к высыханию. Оно показывает, сколько процентов йода присоединяет масло, обработанное особо приготовленным раствором йода, чли сколько граммов йода вступает в соединение с 100 г масла.

Реакция основана на способности ненасыщенных жирных кислот масла присоединять по два атома галоида по месту каждой двойной связи. Так как йод на холоду реагирует с маслами очень медленно, а при нагревании неравномерно, то почти все применяемые йодные растворы составляют с расчетом, чтобы действующим началом являлся хлористый или бромистый йод.

Для определения йодного числа применяют методы Гюбля, Гюбля —

Валлера, Вийса, Гануса, Маргошеса и др.

Метод Вийса. Основан на использовании раствора хлористого йода в ледяной уксусной кислоте — раствора, практически постоянного и способного месяцами храниться без изменения. Помимо стойкости раствора, метод Вийса отличается быстротой определения, но дает большие значения йодных чисел, чем метод Гюбля (на 1—5%).

Для определения в небольших стеклянных капсюлетках (длина 10—15 мм, диаметр 5—10 мм) точно отвешивают две параллельные пробы испытуемого масла в пределах 0,15—0,20 г для высыхающих масел и 0,30—0,40 г для невысыхающих. (Соблюдение указанной величины навесок имеет решающее значение для точности определения.) Капсюлетки с маслом осторожно опускают в колбы с притертыми пробками. Для растворения масла прибавляют до 10 мл четыреххлористого углерода и из бюретки по 25 мл раствора йода. Колбу закрывают пробкой, смоченной раствором йодистого калия, с целью предотвратить улетучивание йода.

Осторожным взбалтыванием растворы тщательно смешивают и хранят в темном месте 2 час. для высыхающих масел и 1 час для невысыхающих.

Одновременно в тех же условиях ставят третью контрольную пробу,

содержащую все, кроме масла.

Если в колбах в течение получаса произойдет сильное ослабление окраски раствора, то в них следует прилить еще 10 или 20 мл раствора йода.

(Во все колбы, включая и контрольную.)

По истечении времени выдержки приступают к титрованию. Для этого предварительно в каждую колбу приливают по 20 мл 10%-ного раствора КЈ и по 100 мл воды. Содержимое колб тщательно взбалтывают и свободный йод оттитровывают 0,1 н. Na₂S₂O₃. Титрование сначала ведут без индикатора до светло-желтой окраски, затем приливают 1 мл раствора крахмала и продолжают медленно прибавлять раствор Na₂S₂O₃ до обесцвечивания раствора (исчезновения голубовато-фиолетовой окраски). При этом происходит реакция:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$
.

Разность количеств йода, определенных таким путем в двух пробах — контрольной и содержащей навеску масла,— дает количество йода, поглощенного взятой навеской масла. Йодное число в процентах определяют по формуле

$$x = \frac{(a-b)\cdot F\cdot 0,12697\cdot 100}{g},$$

где a — количество мл 0,1 н. Na₂S₂O₃, израсходованное на титрование контрольной пробы;

b — количество мл Na₂S₂O₃, израсходованное на титрование испытуемой пробы;

F — поправка к титру раствора Na₂S₂O₃;

g — навеска масла, г;

0,12697— количество йода в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. Na₂S₂O₃.

3. Определение бромного числа

Бромное число выражают в процентах брома, присоединяемого к непре-

дельным соединениям по месту двойных связей.

Для определения в колбу с притертой пробкой вносят 0,5 *мл* испытуемого растворителя, отмеренного пипеткой, градуированной на десятые доли миллилитра. Взятую навеску тотчас растворяют в 50 *мл* ректифицированного этилового спирта.

Бюретку наполняют 0,5 н. раствором смеси КВг + КВгО₃. Перед самым титрованием в колбу с растворителем добавляют 5 мл HCl (уд. вес 1,12). Титруют до тех пор, пока желтая окраска выделяющегося брома не сохраняется (при закрывании колбы или склянки притертой пробкой) в течение одной минуты (определяемой секундомером). При этом окисление НВг происходит за счет кислорода, отдаваемого КВгО₃, а свободный бром присоединяется к непредельному соединению.

Бромное число определяется по уравнению

$$x = \frac{a \cdot 0.08 \cdot 100}{d} ,$$

где *а* — количество *мл* бромид-броматной смеси, израс ходованной на титрование;

0,08 — количество брома, израсходованного при титровании 1 мл испытуемого растворителя;

d — вес 1 мл испытуемого растворителя.

4. Определение диенового числа

Диеновым числом называется константа, показывающая присоединение малеинового ангидрида и, следовательно, характеризующая наличие со-

пряженных двойных связей в жире.

Для определения во взвешенную ампулу с оттянутым концом емкостью 15—20 мл вносят пипеткой 0,1—0,15 г исследуемого жира или жирной кислоты. После этого в ампулу при помощи пипетки на 10 мл вносят точно 10 мл раствора малеинового ангидрида в ацетоне (10 г малеинового ангидрида в 1 л химически чистого ацетона). Ампулу быстро запаивают. Параллельно ставят контрольную пробу, содержащую то же количество раствора, но не содержащую жира. Затем ампулу с содержимым нагревают 20 час. в термостате при 100°. После этого ее вскрывают и содержимое смывают 80—100 мл дистиллированной свежепрокипяченной освобожденной от СО2 водой через специальную воронку с острием (которое разбивает донышко ампулы) в коническую колбу емкостью 250 мл.

Образовавшуюся эмульсию разрушают добавлением химически чистого NaCl и дают раствору отстояться в течение 6—8 час. Затем раствор фильтруют, колбу и фильтр тщательно промывают дистиллированной водой (без CO₂), в фильтрат добавляют 4—5 капель индикатора (1%-ного раствора фенолфталеина в ацетоне) и малеиновый ангидрид оттитровывают 0,1 н. NaOH.

Диеновое число (д. ч.) вычисляют по формуле

A. 4. =
$$\frac{(a-b)\cdot 1,269}{g}$$
,

где *а* — количество *мл* 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование контрольной пробы;

b — количество мл 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование об-

разца;

g — навеска жира, ϵ ;

1,269 — коэффициент для пересчета по нормальности NaOH.

Определение диенового числа не дает правильных результатов, если жир содержит гидроксильные группы.

5. Определение кислородного числа

Привес, выраженный в процентах к взятой навеске масла, носит назва-

. ние кажущегося кислородного числа.

Для определения на чистую стеклянную пластинку равномерно наливают 10—12 капель масла из расчета 0,3—1,0 мг на 1 см². Пластинку ставят на 10 мин. под углом в 30°, дают стечь избытку масла, после чего быстро взвешивают. Сохраняя пластинку при температуре около 15° защищенной от пыли, ее взвешивают через короткие промежутки времени и полученные цифры, выраженные в процентах к взятой навеске, наносят в виде кривой. Попутно отмечают время высыхания масла.

Этим методом пользуются при сравнительном исследовании различных масел. Действительное количество кислорода, присоединяемого маслом при высыхании, выше того, которое определяют по привесу пленки, так как при этом не учитывается вес образующихся при окислении летучих продук-

тов (их можно определить только газометрическим способом).

Общее количество кислорода, присоединенное маслом в процессе его аутооксидации, выраженное в процентах к взятой навеске масла, называют истинным кислородным числом.

6. Определение содержания перекисей

При окислении масел в числе образующихся при этом продуктов имеют-

ся перекиси.

Для определения перекисей в колбу с притертой пробкой отвешивают около 1 г масла. В качестве растворителя добавляют 10 мл смеси хлороформа и ледяной уксусной кислоты (1:2), затем вводят 1 г измельченного йодистого калия, заполняют колбу азотом и оставляют стоять 1 час. После этого колбу нагревают 1 мин. на кипящей водяной бане. По остывании раствора выделившийся свободный йод оттитровывают серноватистокислым натрием. Вычисленное количество йода пересчитывают на кислород.

7. Определение содержания оксикислот

Определение производят по методу Фариона, основанному на нерастворимости свободных оксикислот в петролейном эфире, в то время как глицериды их полностью в нем растворяются. Для определения оксикислот необходимо омылить масло и выделить жирные кислоты вышеуказанным способом.

Оксикислоты получаются в виде хлопьевидного осадка и могут быть отделены от жирных кислот растворением последних в петролейном эфире с последующим отфильтровыванием.

8. Определение содержания неомыляемых веществ

Для определения 1,5—2 г жира кипятят 30 мин. c 25—30 мл 0,5 н. КОН в 50%-ном спирте в колбе с обратным холодильником. После этого побавляют 15 мл воды и, если при этом жидкость оказывается мутной, кипятят вторично. Охлажденный мыльный раствор переводят в делительную воронку. Колбу, в которой производилось омыление, ополаскивают 50%-ным спиртом. Раствор дважды взбалтывают с 50 мл петролейного эфира. перегнанного при 45—55°. Во избежание образования эмульсии добавляют небольшое количество 96%-ного спирта. Водные смолы сливают, а соединенные петролейно-эфирные вытяжки промывают 50%-ным спиртом с небольшим количеством щелочи, а затем для удаления остатков мыла повторно промывают порциями по 25 мл 50%-ного спирта, пока промывная жидкость, предварительно разбавленная 2—3 объемами воды, не перестанет давать щелочную реакцию (проба фенолфталеином). Наконец, отгоняют петролейный эфир и полученный остаток сушат в сушильном шкафу при 100°, пока вес остатка после 15-минутного высушивания окажется изменившимся не более чем на 0,1%.

Расчет ведут по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{g},$$

где х — количество омыляемых веществ, %;

а — вес остатка после высушивания, г;

д — навеска жира, г.

Методические указания

Работы, приводимые в главе I, являются подсобными к работам других глав. Их можно выполнять как самостоятельно, так и по ходу работ,

приведенных в главах III и IV.

Студенты-заочники, имеющие среднее специальное техническое образование по специальностям, связанным с полимерными материалами, и стаж практической работы в этой области не менее 2-3 лет, могут выполнять работы по разделу A — № 4, 6, 8, 11, 12, 16; по разделу b — № 1,3, 5, 6, 7. Студенты могут пользоваться готовыми рабочими растворами, собранными приборами, находящимися в лаборатории. Все эти работы должны быть тесно связаны с работами по синтезу и технологии (главы III, IV). Этим самым сокращается время, отводимое на работы по главе I, и увеличивается объем работ по другим главам.

Студенты-заочники, не имеющие среднего технического специального образования и работающие в химической промышленности, но не в области химии и технологии полимерных материалов, или же на предприятиях, потребляющих полимерные материалы, выполняют все работы главы I, самостоятельно готовят основные рабочие растворы и самостоятельно соби-

рают лабораторные приборы.

ЛИТЕРАТУРА

Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. Госхимиздат, 1948, ч. І, стр. 16—200.

Сборник стандартов и технических условий на продукцию лакокрасочной про-

мышленности, т. V. Госхимиздат, 1959, стр. 395—466. Андрианов К., Кордашов Д. Практические работы по искусствен-

ным смолам и пластмассам. Госхимиздат, 1946, стр. 24-95. Ч м у т о в К. В. Техника физико-химических исследований. Госхимиздат, crn 49-1 8

ГЛАВА ІІ

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ПОЛУчении пленкообразующих веществ, лаков и красок

В данной главе рассматриваются методы анализа основных видов сырья (мономеров), используемых главным образом при изготовлении пленкообразователей, и кратко описываются методы анализа вспомогательных

материалов, смол и растворителей.

Сырьем для получения высокомолекулярных соединений, к числу которых относится большинство пленкообразующих веществ, являются в основном низкомолекулярные органические соединения, называемые часто мономерами. Для удобства изложения материал расположен в соответствии с классификацией органических соединений, принятой в органической химии, а также с учетом области применения сырья при изготовлении материалов.

1. Анализ многоатомных спиртов и их производных

В зависимости от положения гидроксильной группы внутри углеродной цепи соединения различают первичные, вторичные и третичные спирты, характеризуемые соответственно группами:

. 1)
$$-CH_2-OH$$
; 2) $CH-OH$; 3) $C-OH$.

При наличии в спирте двух и больше гидроксильных групп их называют

многоатомными спиртами.

Многоатомные спирты являются основным сырьем для получения полиэфирных смол. Большое значение для синтеза пленкообразующих имеют также галоидоводородные эфиры глицерина (эпихлоргидрин).

Ряд одноатомных спиртов используется лакокрасочной промышленностью в виде растворителей, поэтому их описание будет приведено в разделе, относящемся к растворителям.

Этиленгликоль

 $HO-CH_2-CH_2-OH$ Молекулярный вес = 62,07.

Простейший двухатомный спирт; впервые синтезирован Вюрцем в 1859 г. Вязкая бесцветная жидкость со слабым запахом и сладким вкусом. Температура кипения 197°, температура плавления — 11,5°, уд. вес 1,11 г/см 3 , n^{20} =1,4300, теплота парообразования 191 ккал/кг. Смешивается с водой, глицерином, ацетоном, фурфуролом, пиридином во всех отношениях. Не смешивается с бензолом, ксилолом, толуолом, четыреххлористым

углеродом.

Обладает токсическим действием, сходным с действием метилового спирта. Способен понижать температуру замерзания воды. 40%-ный водный раствор этиленгликоля замерзает при —25°, 60%-ный — при —49°. Это свойство этиленгликоля позволяет применять его в антифризах.

Применяется в производстве синтетических смол как сырье и как рас-

творитель.

Получение. В промышленности этиленгликоль получается главным образом гидратацией окиси этилена:

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{[O]} H_2C \xrightarrow{CH_2 \xrightarrow{+H_2O}} OH - CH_2 - CH_2 = OH$$

Процесс ведут в жидкой фазе в присутствии катализатора (серная, фосфорная или щавелевая кислоты) при 50—100° или без катализатора под давлением 22 ат при 190—200°.

Для контроля этиленгликоль проверяют по цвету, удельному весу, показателю преломления, пределам кипения, содержанию примесей, золы

и хлоридов.

Качественная реакция. Этиленгликоль помещают на ушке платиновой проволоки, обрабатывают в пробирке для центрифугирования 5-кратным количеством раствора соды и 2—3-кратным по отношению к этиленгликолю количеством брома. Хорошо перемешивают и по окончании реакции (10 мин.) разлагают избыток брома двуокисью серы. Прибавляют несколько капель щелочи и раствор Фелинга. В присутствии этиленгликоля происходит восстановление.

Количественное определение этиленгликоля производится с помощью бихроматного метода. Этиленгликоль окисляется в кислом растворе бихроматом калия с образованием воды и углекислоты. Избыток бихромата

оттитровывают обратно гипосульфитом.

Около 2 г этиленгликоля помещают в медную колбу емкостью 250 см³ и разбавляют водой до метки. Раствор сильно взбалтывают, берут пипеткой 25 см³ и переносят в коническую колбу емкостью 250 см³, после чего приливают 25 см³ раствора двухромовокислого калия и 50 см³ серной кислоты (уд. вес 1,23). Закрыв колбу стаканчиком, погружают ее в кипящую водяную баню на 2 час., затем раствор охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 500 см³, доливают дистиллированной водой до метки и хорошо взбалтывают. Для определения избытка бихромата в литровую колбу наливают 20 см³ 10%-ного раствора йодистого калия и 20 см³ 20%-ной соляной кислоты, после чего приливают пипеткой 50 см³ испытуемого раствора. По истечении 3—5 мин. полученную жидкость разбавляют водой до 500 см³ и титруют 0,1 н. Na₂S₂O₃, прибавляя к концу титрования раствор крахмала.

Параллельно проводят контрольный опыт. Расчет ведут по формуле

$$x\% = \frac{(a-b)K \cdot 0.0062046 \cdot 100 \cdot 100}{2}$$

где a — количество mn гипосульфита, пошедшее на титрование контрольной пробы;

b — количество мл гипосульфита, пошедшее на титрование пробы;

К — коэффициент нормальности;

0.0062046— количество этиленгликоля в z, соответствующее 1 mn 0.1 и. $Na_2S_2O_3$.

Диэтиленгликоль (диоксидиэтиловый эфир)

$$HOCH_2CH_2-O-CH_2CH_2OH$$
 Молекулярный вес = 106,12.

Бесцветная вязкая гигроскопическая жидкость, без запаха, сладковатого вкуса. Способен переохлаждаться, не кристаллизуясь. Смешивается с водой, спиртом, ацетоном и этиленгликолем. Нерастворим в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде.

Температура кипения 244,8°, температура плавления —6,5°, уд. вес

1,18, $n^{20}=1,4450$.

Получение. Диэтиленгликоль получается вместе с этиленгликолем путем гидратации окиси этилена

$$H_2C-CH_2$$
 \longrightarrow $HOCH_2-CH_2OH+H_2C-CH_2$ \longrightarrow $HOCH_2CH_2-O-CH_2CH_2OH$.

при повышенном давлении и температуре 200°.

Качественная реакция. В сухой пробирке нагревают 5 капель диэтиленгликоля и 5 капель концентрированной H_2SO_4 до появления темно-коричневой окраски. После этого охлаждают, осторожно разбавляют водой до 5 мл, прибавляют при взбалтывании твердый NaOH до щелочной реакции и кипятят — появляется характерный запах «альдегидной смолы».

Определение содержания диэтиленгликоля производится по температурам кипения фракций, удельному весу и коэффициенту преломления.

Для количественной оценки продукт испытывают по следующим показателям: содержание воды (пе более 0,54%); уд. вес (1,1157—1,1165); кислотность (отсутствие); число омыления (не более 0,45); содержание хлоридов (следы); фракционный состав (начальная температура кипения не ниже 238°, фракция 238—246,5° не менее 90% объемных).

$$CH_2OH-CH-OH-CH_2OH$$
 Молекулярный вес = 92,09.

Был открыт в 1779 г. Шееле.

Трехатомный спирт, бесцветная густая жидкость сладкого вкуса. Температура плавления 17°, температура кипения 290°, уд. вес 1,265 (15°). При 0° образует ромбические кристаллы, $n^{20}=1,4720$.

Смешивается с водой и спиртом во всех отношениях. Малорастворим в эфире, нерастворим в бензоле, хлороформе, сероуглероде и жирах.

При атмосферном давлении кипит с частичным разложением, в вакууме перегоняется без разложения. Различают три вида глицерина (в зависимости от обработки): а) рафинированный, б) дистиллированный, в) химически чистый.

Получение. Раньше глицерин получался омылением растительных и животных жиров как побочный продукт в мыловаренной промышленности. Сейчас разработан метод синтеза глицерина из пропилена через хлористый аллил и аллиловый спирт:

$$\begin{array}{c|c} CH_2=CH-CH_3 & \xrightarrow{Cl} & CH_2=CH-CH_2Cl & \xrightarrow{NaOH} & CH_2=CH-CHOH \\ \hline & HOCI & CH_2Cl-CHOH-CH_2OH & \xrightarrow{NaOH} & CH_2OH-CHOH-CH_2OH \\ \hline & & CH_2OH-CHCl-CH_2OH & \xrightarrow{NaOH} & CH_2OH-CHOH-CH_2OH \\ \hline \end{array}$$

При контроле продукта определяют удельный вес, содержание глицерина (88%—98%), золы (0,01—0,25%), отсутствие жирных кислот, содержание акролеина, коэффициент омыления (не выше 0,7 мг КОН), реакцию раствора, содержание нелетучих веществ (0,1—0,25%), примесь металлов, содей и т. л.

Качественные реакции. Специфической реакцией как на свободный, так и на связанный глицерин является образование акролеина при действии

волоотщепляющих средств.

В узкую пробирку помещают около 0,5 г безводного сернокислого магния и 2—3 капли глицерина. Пробирку закрывают пробкой с длинной узкой отводной трубкой. Смесь нагревают сначала осторожно, а потом сильнее; выделяющиеся пары пропускают в пробирку с реактивом Шиффа (220 мл насыщенного раствора SO₂, 3 мл концентрированной серной кислоты и 30 мл 0,1%-ного раствора фуксина). Образующийся при разложении глицерина акролеин дает с реактивом Шиффа синее окрашивание. Кроме того, наличие акролеина легко установить по резкому запаху и по восстановлению аммиачного раствора азотнокислого серебра.

Определение содержания глицерина (эстракционный метод А. А. Жукова и П. И. Шестакова). 1 г глицерина смешивают с 5 г безводного сернокислого натрия и помещают в патрон аппарата для экстракции. В колбу аппарата Сокслета наливают 250 мл высушенного над прокаленным поташом и перегнанного затем ацетона. Аппарат помещают на водяную баню, и гли-

церин экстрагируют 4 час.

После этого экстракционную смесь переносят в предварительно взвешенную чашку Петри, осторожно ополаскивают колбу аппарата Сокслета 5 мл чистого ацетона, который присоединяют к экстракционной смеси, и выпаривают растворитель. Затем глицерин промывают петролейным эфиром для удаления следов жирных масел и снова высушивают в термостате при 80° до постоянного веса.

Процентное содержание глицерина (х) вычисляют по формуле

$$x=\frac{P\cdot 100}{g},$$

где P — вес экстрагированного глицерина, ε ; g — навеска испытуемого глицерина, ε .

Эпихлоргидрии (циклический ангидрид а-моиохлоргидрина)

$$H_2C$$
 — CH — CH_2Cl Молекулярный $Bec = 92,53$.

Бесцветная жидкость. Температура плавления —25,6°, температура кипения 117,9°, d_4^{20} =1,181, n_D^{20} =1,438. Частично растворим в воде. Смешивается со спиртом и эфиром.

Получение. Эпихлоргидрин можно получить из дихлоргидрина глицерина, действуя на него разбавленным раствором щелочи при охлаждении:

$$CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl \xrightarrow{Na_2CO_3} CH_2Cl-HC-CH_2$$

Для контроля продукт испытывается по внешнему виду, содержанию (не менее 97%) эпихлоргидрина, коэффициенту рефракции, пределам температур кипения (88—115°— отгоняется не более 16%; 115—117°— отгоняется не менее 80%; выше 117° отгоняется не более 4%).

Качественная реакция. Дает пробу Бельштейна на галоиды. Согнутую в петлю медную проволоку окисляют нагреванием в несветящемся пламени газовой горелки. На петлю помещают каплю продукта и быстро вносят в пламя, которое окрашивается в зеленый цвет.

Определение содержания эпихлоргидрина. Основано на восстановлении

хлора металлическим натрием в спиртовой среде.

Навеска 0,1—0,15 г помещается в круглодонную колбу емкостью 100 мл с пришлифованным обратным хслодильником и растворяется в 50 мл этилового спирта (96%-ного). Затем через обратный холодильник вносят 2,0—2,5 г металлического Nа маленькими порциями. После растворения всего Nа раствор кипятят 30 мин. Затем содержимое количественно переносят в коническую колбу емкостью 250 мл. Смесь нейтрализуют азотной кислотой (1:4) до кислой реакции по конго-красной лакмусовой бумажке и добавляют еще 10 мл азотной кислоты (1:4). Затем в качестве индикатора прибавляют 2 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и 25—30 мл 0,1 н. AgNO₃. Избыток AgNO₃ оттитровывают 0,1 н. NH₄CNS.

Расчет производят по формуле

$$x\% = \frac{(v_1 - v_2) \cdot 0,00925.100}{a}$$

где a — навеска эпихлоргидрина, ϵ ;

 v_1 — количество мл точно 0,1 н. AgNO₃, добавленное в анализируемую

v₂— количество мл точно 0,1 н. NH₄CNS, пошедшее на обратное титрование;

0,00925 — количество эпихлоргидрина в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. NH₄CNS.

Пентаэритрит

OH
$$\rm H_2C$$
 $\rm CH_2OH$ $\rm M$ олекулярный $\rm Bec=136,1.$ $\rm CH_2OH$

Алифатический спирт, четырехатомный, содержащий четыре первичные гидроксильные группы. Отличается высокой реакционной способностью,

Чистый пентаэритрит — бесцветные призматические кристаллы с температурой плавления 253°, уд. вес 1,77 e/cm^3 . Хорошо растворяется в воде и спирте и не растворяется в углеводородах. Не должен содержать влаги и летучих веществ <0.05%, золы <0.1%, нерастворимых в воде примесей <0.08%, окисляющих веществ <0.07%.

Получение. В промышленности пентаэритрит получают конденсацией ацетальдегида с формальдегидом в водном растворе в присутствии едкого кали:

$$3\text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{OH})_3\text{C} \leftarrow \text{CHO} \xrightarrow{\text{HCHO}} \rightarrow \text{C(CH}_2\text{OH)}_4 + \text{HCOOH}.$$

Для контроля пентаэритрит испытывается на температуру плавления (250—210°); содержание воды (0,2—0,5%), летучих веществ (не более 0,05%), золы (0,003—0,1%), сахаристых веществ (0,01—0,05%); рН водного раствора (5,7—7,0); гидроксильное число (1620—1560).

Определение содержания пентаэритрита основано на реакции взаимодействия пентаэритрита с бензойным альдегидом в кислой среде и количе-

ственном определении образовавшегося дибензальпентаэритрита.

Навеску 0,5 г пентаэритрита помещают в колбу на 100 мл, туда же приливают около 100 мл дистиллированной воды. Смесь хорошо взбалтывают до полного растворения пентаэритрита. Затем вводят 2 мл соляной кислоты (уд. вес =1,19), 10 мл 96% -ного спирта и 2 мл бензойного альдегида. Колбу закрывают, смесь хорошо перемешивают взбалтыванием и оставляют стоять 24 час. при комнатной температуре. Затем выпавший кристаллический осадок отфильтровывают на фильтре Шотта.

Остаток из колбы смывают 5 мл смеси равных объемов 96%-ного спирта и воды. Осадок промывают водой до нейтральной реакции промывных вод

и сушат в термостате при 105—110° до постоянного веса.

Процентное содержание пентаэритрита (х) определяют по формуле

$$x=\frac{b\cdot 0,4356\cdot 100}{g},$$

где b — вес дибензальпентаэритрита, ϵ ;

д — навеска пентаэритрита, г;

0,4356— количество пентаэритрита в г, соответствующее 1 г дибензальпентаэритрита.

Содержание сахаристых веществ определяется следующим путем. Около 5 г пентаэритрита взвешивают с точностью до 0,0002 г и растворяют в конической колбе в 100 мл воды. Туда же прибавляют 5 мл раствора сернокислой меди и 5 мл щелочного раствора виннокислого калия-натрия.

Полученную смесь в течение 3 мин. нагревают до кипения и точно 2 мин. кипятят. Затем содержимое колбы охлаждают до 25°, приливают туда раствор йодистого калия (3 г в 10 мл воды), 25 мл раствора серной кислоты и смесь перемешивают. Колбу закрывают пробкой и оставляют в покое 2 мин. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия из микробюретки с ценой деления 0,02 мл. Параллельно ставят контрольный опыт. Определение производят в тех же условиях.

По разнице в титровании проб определяют объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, а затем по таблице Шорля определяют количество глюкозы. Содержание сахаристых веществ в пересчете на глюкозу в процентах вычисляют по формуле

$$x=\frac{a_1\cdot 100}{a\cdot 1000},$$

где a — навеска пентаэритрита, z;

 a_1 — количество глюкозы по таблице Шорля, мг.

Виниловый спирт

Не является мономером в точном смысле этого слова, так как в свободном состоянии не существует, а при возникновечии сейчас же изомеризуется в ацетальдегид. Полимер его (поливиниловый спирт) получается косвенно — омылением поливинилацетата. Простые и сложные эфиры винилового спирта — относительно устойчивые соединения.

Виниловый эфир, или винилацетат, является одним из наиболее упот-

ребляемых эфиров.

Поливиниловый спирт

$$\begin{pmatrix} -CH_2-CH-\\ OH \end{pmatrix}$$

По внешнему виду — порошок белого цвета. Растворим в горячей воде, тликолях, глицерине, нерастворим в одноатомных низкомолекулярных спиртах.

Температура стеклования 80°, уд. вес 1,293. Стойкий к воздействию масла, бензина и керосина. Образует газонепроницаемые пленки. Содержит 38,64 весовых процентов групп ОН. Кислотное число его не должно быть более 10, содержание ацетатных групп не более 3,9% (весовых). Содержание связанной серы не более 0,4%, содержание летучих веществ не более 5%.

Получение. В промышленности поливиниловый спирт получается омылением поливинилацетата в присутствии щелочного или кислого катализатора. Преимущественное применение находит алкоголиз (переэтерификация) в безволном метиловом или этиловом спирте:

При анализе определяется содержание летучих веществ (высушиванием навески 5 г до постоянного веса при 60°); содержание золы (сжиганием и прокалкой в тигле до постоянного веса); растворимость в воде (2 г поливинилового спирта и 98 г воды нагревают в колбе с обратным холодильником при 80° в течение 8 час. при перемешивании); вязкость в 2%-ном водном растворе (в вискозиметре Боме при 56°); кислотное и эфирное число.

Содержание ацетатных групп определяется следующим путем. В колбу емкостью 200—250 мл берут навеску поливинилового спирта 2—2,5 г, растворяют в небольшом количестве воды и определяют кислотность, титруя 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина. Затем к нейтральной пробе прибавляют 15—20 мл полунормального раствора едкого натра и нагревают с обратным холодильником около 2 час. По охлаждении раствора избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. HCl в присутствии фенолфталеина. Содержание ацетатных групп определяется по формуле

$$x\% = \frac{(a-b)\cdot 0,0295\cdot 100}{c},$$

где a — количество мл 0,5 н. NaOH;

b — количество мл 0,5 н. HCl;

с — навеска поливинилового спирта, г;

0,0295— коэффициент, указывающий количество ацетальных групп (—О—СН—О—) в г, соответствующее 1 мл 0,5 н. НСІ.

2. Анализ кислот, их ангидридов и эфиров

Органические кислоты характеризуются присутствием карбоксильной - ОН

группы —С (хотя кислотные свойства соединения не всегда связаны

с присутствием группы СООН). Кислоты классифицируют на группы алифатических и ароматических кислот, каждая из которых подразделяется на одноосновные и многоосновные, насыщенные и ненасыщенные.

Из числа органических кислот и их ангидридов наибольшее значение

в лакокрасочной промышленности имеют следующие:

1. Двухосновные ароматические кислоты, существующие в трех изомерных формах в виде орто-, мета- и парафталевых кислот, а также ангидрид ортофталевой кислоты — фталевый ангидрид.

2. Двухосновные алифатические кислоты: адипиновая и себациновая.

3. Двухосновные ненасыщенные алифатические кислоты-изомеры: малеиновая и фумаровая и их ангидрид — малеиновый.

4. Одноосновные ненасыщенные алифатические кислоты: акриловая

и метакриловая и их эфиры.

5. Формальдегид.

6. Одноосновные жирные карбоновые кислоты, входящие главным образом в состав растительных масел (поэтому рассматриваться они будут в разделе масел).

Фталевые кислоты

Все фталевые кислоты могут быть получены окислением изомерных ксилолов и других гомологов бензола, содержащих две боковые цепи. О-фталевая кислота (обыкновенная фталевая)



Молекулярный вес = 166,13.

Кристаллизуется в форме ромбических бесцветных кристаллов (в виде листочков). Температура плавления 184° , в запаянных капиллярах 191° , уд. вес=1,593. При плавлении разлагается на воду и фталевый ангидрид. Растворима в горячей воде, спирте, эфире. Нерастворима в хлороформе. Константы диссоциации: $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ (50°); $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-6}$ (25°).

В промышленности фталевая кислота получается окислением нафталина концентрированной серной кислотой в присутствии солей ртути или кисло-

родом воздуха в присутствии катализатора — окислов ванадия.

М-фталевая кислота (изофталевая)



Молекулярный вес = 166,13.

Кристаллизуется в виде тонких игл. Температура плавления 348,5°. Кислота ангидрида не образует. В воде растворяется хуже, чем о-фталевая.

Получается изофталевая кислота окислением метаксилола перманга-

натом калия.

П-фталевая кислота (терефталевая кис юта)



Молекулярный вес = 166,13.

Белый аморфный порошок. Возгоняется, не плавясь, при 300°. Не способна образовать ангидрид. Малорастворима в воде и в спирте (на холоду). Нерастворима в эфире, уксусной кислоте и хлороформе. Растворима в спирте при нагревании и в щелочах. Получается терефталевая кислота при окислении кислородом воздуха п-толуиловой кислоты, исходя из п-ксилола:

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
+ 1^{1/2}O_2 \rightarrow \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
COOH \\
+ 1^{1/2}O_2 \rightarrow \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
COOH \\
+ 1^{1/2}O_2 \rightarrow \\
COOH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
COOH \\
+ H_2O
\end{array}$$

Качественные реакции. 1. Соли щелочноземельных металлов терефта-

левой кислоты малорастворимы в воде.

2. О-фталевую кислоту удается отличить от терефталевой по образованию комплексных солей пиридина и меди. Так, 1 г о-фталевой кислоты, растворенной в 50 мл воды, дает с концентрированным раствором сульфата меди и пиридином осадок не содержащего воды соединения, выпадающего через несколько часов. А терефталевая кислота образует подобный осадок тотчас же.

Определение содержания фталевой кислоты. Около 1,5 г тонкоизмельченного препарата взвешивают и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Туда же прибавляют 75 мл горячей (освобожденной от СО₂) дистиллированной воды, нагревают до полного растворения препарата, прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и горячий раствор титруют 0,5 н. NаОН до появления розового окрашивания.

Содержание фталевой кислоты в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{v \cdot 0.041532}{c} \cdot 100$$

де v — объем точно 1 н. NaOH, пошедший на титрование, мл;

c — навеска препарата, ϵ ;

0.041532— количество фталевой кислоты, соответствующее 1 мл точно . $0.5\,$ н. NaOH. г.

Количественное определение фталевой кислоты в алкидных смолах (определение в виде свинцовой соли). 5—10 г исследуемой смолы, растворенной в 20 мл бензиново-спиртового раствора (1:1), омыляют двойным по объему количеством 2 н. спиртового раствора КОН в течение 6 час. на кипящей водяной бане. Полученное мыло растворяют в воде, отгоняют спирт и бензин, водный раствор подкисляют НСІ и в делительной воронке взбалтывают с бензолом с целью промыть таким путем слой бензола водой, а водяной слой — бензолом. Бензол извлекает жирные и смоляные кислоты и неомыляемые вещества.

Водный раствор, содержащий фталевую кислоту, слабо подщелачивают н на холоду смешивают с избытком 1 н. Рb (CH₈COO)₂. При этом (благодаря гидролизу) раствор приобретает слабокислую реакцию. Осадок фталата свинца -отфильтровывают через бензольный фильтр, несколько раз промывают горячей водой, содержащей немного уксусной кислоты, и сушат в сушильном шкафу. Главную массу осадка снимают с фильтра и помещают в фарфоровую чашку, а фильтр сжигают во взвешенном тигле, куда затем переносят весь осадок и сильно увлажняют его концентрированной Н₂SO₄.

найденного количества PbSO₄ вычисляют содержание исходной фталевой кислоты. 1 г-моль PbSO₄ соответствует 1 г-моль фталевой кислоты.

Полярографический метод определения терефталевой кислоты. Для определения навеску исследуемого продукта (около 1 г) помещают в мерную колбу на 50 мл, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и небольшими порциями 0,3—0,5 н. раствор тетраэтиламмонийгидроксила. Нейтрализацию терефталевой кислоты можнопроводить при легком нагревании на водяной бане. После полного растворения кислоты содержимое колбы доводят водой до метки. В электролизер помещают 9 мл фона (0,5 н. MgCl2 или CaCl2) и 0,5 мл анализируемого раствора, перемешивают содержимое электролизера током азота или водорода и полярографируют в интервале напряжений от -1 до -2.2 в. Чувствительность гальванометра подбирают в соответствии с содержанием терефталевой кислоты в пробе. После снятия полярограммы в электролизер добавляют 0,5 мл стандартного раствора терефталевой кислоты, перемешивают содержимое и вновь полярографируют при тех же условиях. В качестве стандартного раствора используют 0,5 н. раствор терефталевой кислоты, растворенной в тетраэтиламмонийгидроксиле до нейтральной реакции по фенолфталенну. Расчет производят по обычной формуле метода добавок.

Кристаллизуется в виде длинных игл. Температура плавления 131,6°, уд. вес =1,527, точка кипения 285°. Сублимируется, растворим в бензоле, нерастворим в холодной воде, частично растворим в горячей воде, переходя при этом во фталевую кислоту. Растворим в спирте. Малорастворим в эфире.

Получение. В промышленных условиях фталевый ангидрид в настоящее время получают окислением о-ксилола. Пары углеводорода пропускают при температуре $425-600^\circ$ над катализатором V_2O_5 на окиси алюминия. Продолжительность контакта 0,01—0,1 сек. Процесс ведут с кипящим слоем

катализатора:

$$CH_3$$
 $+3O_2 \rightarrow$ CO $O+3H_2O$

Для контроля готовый продукт испытывается по цвету, содержанию фталевого ангидрида, температуре плавления, содержанию фталевой кислоты, растворимости в NaOH.

Качественные реакции. 1. При нагревании в сухой пробирке сублимируется без появления на стенках капель воды (отличие от фталевой кис-

лоты).

2. Реакция образования флуоресцеина. Нагревают 0,1 г фталевой кислоты (или ангидрида) и резорцина с каплей концентрированной H₂SO₄ в течение 3 мин. при 160°. Сплав растворяют в 2 мл 5%-ного раствора NaOH и выливают в 500 мл воды. Вследствие образования флуоресцеина появляется интенсивная зеленая флуоресценция (отличие от изомерных фталевых кислот). Но если в смоле присутствует полимеризованное масло, эта реак-

3. Реакция образования фенолфталенна. 1 г испытуемой смолы, 2—3 г жимически чистого фенола и 10 капель концентрированной H₂SO₄ нагревают в пробирке над горелкой, пока сплав не окрасится в оранжевый или коричневый цвет. Охлажденный сплав растворяют в кипящей воде при помещивании и обрабатывают водным раствором едкого натра до слабощелочной реакции. При наличии глифталевой смолы наблюдается фиолетово-розовое окрашивание от фенолфталеина, образующегося при взаимодействии фталевого ангидрида с фенолом.

Количественный анализ. Для определени содержания фталевого ангидрида берут две навески препарата, каждая около 1,2 г. Одну навески растворяют при нагревании в 80 мл свежепрокипяченной дистиллированной воды. Раствор охлаждают без доступа углекислоты и титруют раствором

едкого натра до щелочной реакции по фенолфталеину.

Вторую навеску растворяют в 20 мл безводного метилового спирта. нагревают в течение часа до слабого кипения в колбе с обратным холодильником. охлаждают, разбавляют до объема 70 мл свежепрокипяченной водой и титруют раствором едкого натра.

Содержание фталевого ангидрида в процентах вычисляют по формуле

$$x = \left(\frac{v}{c} - \frac{v_1}{c_1}\right) \cdot 0.07450 \cdot 100,$$

v — объем точно 0,5 н. NaOH, пошедший на титрование кислоты первой навески, мл:

vi- то же, для второй навески, мл;

где

c — вес первой навески фталевого ангидрида, z;

ст- вес второй навески фталевого ангидрида, г;

0,07450 количество фталевого ангидрида в г. соответствующее 1 мл точно 0,5 н. NaOH, если реакция этерификации фталевого ангидрида проходит на 99,4%.

Диметилтерефталат

$$COOCH_3$$
 Молекулярный вес = 194,18.

Белый кристаллический порошок. Температура плавления 140,6°. температура кипения 288°, уд. вес (при 25°)=1,283. Уд. вес расплава (при 180°)=1,05. Теплоемкость (при $80-143^{\circ}$) $0,2652\cdot 9,31\cdot 10^{-4}$ (кал/г·град). Слаборастворим в этиленгликоле и метиловом спирте, хорошо — в хлороформе, диоксане и других растворителях бензольного ряда при повышенной температуре.

Получение. В промышленности получается окислением п-ксилола в две стадии. Первую ведут при 250° и давлении 60 am в присутствии катализаторов — солей кобальта, свинца или марганца — до получения п-толуило-Вой кислоты Вторую сталию окисления проволят при 180—940° и парие.

нии 40—70 ат, применяя в качестве катализаторов ацетат или окись свинца с добавлением алифатических альдегидов или кетонов:

$$CH_3$$
 CH_3 $COOH$ $COOCH_3$ CH_3 $COOH$ $COOCH_3$ CH_3 $COOH$ $COOCH_3$ CH_3 $COOH$ $COOCH_3$ CH_3 $COOCH_3$ COO

Продукт контролируется по содержанию основного продукта, кислотному числу, температуре плавления, цвету, насыпному весу, золе и примесям.

Определение содержания диметилтерефталата производится по данным температуры кристаллизации и кислотного числа (99,9%-ный диметилтерефталат имеет температуру кристаллизации 140,61—140,69° и кислотное число 0,2).

Малеиновая и фумаровая кислоты

Этилен-1,2-дикарбоновая кислота существует в виде *цис*-формы, соответствующей малеиновой кислоте, способной образовать ангидрид, и *транс*формы, соответствующей фумаровой кислоте, более устойчивой и не способной образовать свой ангидрид. Малеиновая и фумаровая кислоты при определенных условиях могут превращаться из одной формы в другую.

Фумаровая кислота существует в природе (в растениях) и может быть получена брожением сахаристых веществ под действием ферментов. Малеиновая кислота получается синтетически в виде малеинового ангидрида.

Малеиновая кислота

Бесцветные кристаллы в виде ромбических призм. Растворяется в воде, спирте, эфире. Малорастворима в бензоле. Температура плавления 130°, уд. вес =1,609. При нагревании в вакууме выше 150° переходит в ангидрид. Константы диссоциации: $K_1^{25\circ}$ =1,15·10⁻², $K_2^{25\circ}$ =2,6·10⁻⁷.

Качественные реакции. 1. Не очень разбавленный раствор кислоты в воде или сероуглероде в присутствии следов брома на солнечном свету в течение нескольких минут почти количественно переходит в фумаровую кислоту, выпадающую в виде осадка.

2. При нагревании в сухой пробирке, помещенной на кипящую водяную баню, не плавится (отличие от малеинового ангидрида).

Фумаровая кислота

Белый кристаллический игольчатой формы порошок без запаха. Тем-

при 200°, переходя в малеиновый ангидрид. Малорастворима в большинстве органических растворителей. Уд. вес=1,635. Константы диссоциации: $K_1^{25^\circ}=9.3\cdot 10^{-4}$; $K_2^{25^\circ}=2.9\cdot 10^{-5}$.

Качественная реакция. В пробирку с 2 мл бромной воды прибавляют пробу фумаровой кислоты и нагревают ее 2 мин. на кипящей водяной бане—

окраска бледнеет и исчезает.

Полярографический метод определения малеиновой, фумаровой и фталевой кислот в полиэфирных смолах. При синтезе полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида наряду с полиэтерификацией протекает изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую. Обычные аналитические методы для раздельного количественного определения изомеров в этом случае непригодны, поэтому используется полярографический. Последний основан на различии электрохимических свойств анализируемых кислот. Он не требует предварительного химического разделения, отличается простотой и малой затратой времени.

Если в смоле наряду с малеиновой и фумаровой кислотами присутствует фталевая кислота, то при соотношении их 1 моль на 1 моль фталевой кислоты они не оказывают существенного влияния на результаты определения

последней.

Кроме того, присутствие кислот терефталевой, изофталевой, янтарной, себациновой и адипиновой также не мешает определению фталевой кислоты на фоне $0,2\,M$ йодистого тетраметиламмония, подкисленного серной кислотой по конго.

Для раздельного определения малеиновой и фумаровой кислот навеску смолы 0,2—0,4 г помещают в коническую колбу с воздушным холодильником и омыляют 30 мл 0,5 н. NaOH при нагревании на водяной бане в течение 1—4 час. После омыления содержимое колбы нейтрализуют 0,5 н. HCl по фенолфталеину и переливают в мерную колбу на 100 мл.

Для определяют в мерную колбу на 25 мл и доливают до метки, вводя 0,9—1,0 мл аммонийно-аммиачного буферного раствора с рН=8,2 (рН проверяют по стеклянному электроду). Из колбы 10 мл смеси переносят в электролизер, добавляют 2 капли 1%-ной желатины и после 15-минутного пропускания водорода, поступающего в электролизер через промывную склянку со свежим аммонийно-аммиачным буферным раствором (рН=8,2), полярографируют на визуальном полярографе (например, ПВ-5 с зеркальным гальванометром). Начинают от —1,0 в с насыщенным каломельным электродом. Определяют высоту волны и находят по калибровочной кривой соответствующее ей количество малеиновой кислоты.

 Φ у м а р о в у ю кислоту о пределяют подобным же образом, но с буферным раствором, имеющим рH=9,7 (без прибавления желатины), и полярографируют, начиная от -1,2 ϵ .

Содержание кислот определяют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 25 \cdot 100}{h}$$

где х — содержание малеиновой (фумаровой) кислоты, %;

a — количество малеиновой (фумаровой) кислоты, найденное по калибровочному графику, $M\Lambda$;

25 — множитель для пересчета на разведение;

b — навеска смолы, ϵ .

Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы малеиновой и фумаровой кислот со следующими концентрациями: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 мг из исходных растворов с титром, равным 1,0 мг/мл.

00

Перед добавлением фона растворы кислот осторожно нейтрализуют (по фе-

нолфталенну) разбавленным аммиаксм, дсбавляемым по каплям.

Для определения фталевой кислоты из смыленной водной щелочью пробы смолы, находящейся в мерной колбе на 100 мл, берут аликватную часть (не более 2,5—5,0 мл) и помещают в мерную колбу на 25 мл, подкисляют 1-2 каплями концентрированней H₂SO₄ (по бумаге конго), добавляют 15 мл свежеприготовленного 0,2 М раствора йодистого тетраметиламмония, подкисленного серной кислотой по конго, и доливают

 Λ ликватную часть раствора (\sim 10 мл) помещают в электролизер и после 15-минутного пропускания водорода полярографируют, начиная с —0,8 в. Определяют высоту волны и находят по калибровочнему графику соответствующее ей количество фталевой кислоты. Содержание фталевой кислоты

в смоле рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot 2, 5 \cdot 100 \cdot 100}{v \cdot b},$$

где x — содержание фталевой кислоты в смоле, %;

a — содержание фталевой кислоты в a, найденное по калибровочному

v — объем взятой для анализа аликватной части исходного раствора,

b — навеска смолы, ϵ .

Малеиновый ангидрид

Белый кристаллический порошок с довольно резким запахом. Сублимируется. Растворимость в воде ограниченная, хорошо растворим в ряде обычных органических растворителей, плохо — в хлорсформе и бензине. Температура плавления 52,8°. Температура кипения 202 — 122° (при остаточном давлении 10 мм гт. ст.), уд. вес=1.5. Легко вступает в реакции с соединениями, имеющими сопряженные двойные связи.

Получение. Малеиновый ангидрид получают окислением бензола в паровой фазе, пропуская смесь паров бензола и воздуха над катализатором

 (V_2O_5) :

$$2 + 9O_2 \rightarrow 2 + 4CO_2 + 4H_2O$$

Для контроля продукта определяют содержание малеинового ангидрида (98—96%), температуру плавления его (не ниже 50—48°), количество допустимых нерастверимых в воде примесей (0,1-0,3%).

Качественные реакции. 1. Растворяется в воде с образованием малеи-

новой кислоты.

2. Раствор малеинового ангидрида в диметиланилине имеет темную

оранжево-красную окраску.

Количественный анализ. Для определения малеинового ангидрида около 1,5 г препарата вносят в коническую колбу и растворяют в 50 мл. воды (дистиллированной). Полученный раствор титруют NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. Содержание (в процентах) вычисляют по формуле

$$x = \frac{v \cdot 0.04931 \cdot 100}{c}$$

где c — навеска вещества, a;

v — объем точно 1 н. NaOH, пошедший на титрование, мл; 0.04901 — количество малеинового ангидрида в г, соответствующее 1 мл

точно 1 н. NаОН.

Адипиновая кислота

 $HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ Молекулярный вес = 146,14.

Белый кристаллический порошок. Сублимируется. Хорошо растворима в спирте. Температура плавления 152—153°. Температура кипения 265° (при остаточном давлении 100 мм рт. ст.).

Константы диссоциации: $K_1^{250} = 3.76 \cdot 10^{-5}$; $K_2^{250} = 2.4 \cdot 10^{-6}$.

Получение. Получают окислением циклогексанола (при 55-65°) 62%-ной азотной кислотой (взятой в избытке):

$$\begin{array}{ccc} CH-OH \\ H_2C & CH_2 & HNO_3 \\ H_2C & CH_2 & HOOC-(CH_2)_4-COOH \end{array}$$

Для контроля качества продукта производят испытания по следующим показателям: температура плавления (не ниже 150°); содержание азотной кислоты (не более 0,1%); влажность (не более 1%); содержание щавелевой кислоты (не более 0,15%).

Качественные реакции. В сухую пробирку вносят несколько миллиграммов препарата и двойное количество резорцина, прибавляют 2 капли концентрированной H₂SO₄ и осторожно нагревают до тех пор, пока смесь не окрасится в красно-коричневый цвет. Охлаждают, прибавляют несколько капель воды и затем водный раствор NaOH до щелочной реакции. После этого разбавляют водой до 20—30 мл — образуется фиолетово-красная окраска.

Идентификация адипиновой кислоты производится по температуре плавления в капилляре, кислотному числу и данным элементарного анализа.

Себациновая кислота

 $HOOC-(CH_2)_8-COOH$ Молекулярный Bec = 202,24.

Белые кристаллы в виде листочков. Растворимость в холодной воде незначительна. при нагревании улучшается. Легко растворима в спирте и эфире. Температура плавления 134,5°, температура кипения 352,3° (температура разложения 250° при остаточном давлении 20 мм рт. ст.). Константы диссоциации: $K_1^{25\circ}=2.6\cdot 10^{-5}$; $K_2^{100\circ}=2.6\cdot 10^{-6}$.

Получение. Синтез себациновой кислоты производится пирогенетическим расщеплением касторового масла при сплавлении с щелочами

CH₃(CH₂)₅ CHOHCH₂CH = CH(CH₂)₇COOH
$$\xrightarrow{t < 200^{\circ}}$$

CH₃(CH₂)₅COCH₃ + CH₂OH(CH₂)₈COOH $\xrightarrow{t > 200^{\circ}}$

CH₃(CH₂)₅CHOHCH₃ + COOH(CH₂)₈COOH

Продукт контролируется по температуре плавления (не ниже 130°), коэффициенту нейтрализации (не ниже 540 в пересчете на сухое), влажности (не больше 1%).

Идентификация себациновой кислоты производится по температуре

плавления, кислотному числу и данным элементарного анализа.

$$CH_2 = CH - COOH$$
 Молекулярный вес = 72,06.

Впервые получена в 1830 г. Кляусом.

Бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом. Температура кипения 141°; температура плавления 14°; $d_4^{20} = 1,0487; n_D^{20} = 1,4210$. Смешивается с водой в любых соотношениях. В органических растворителях

растворяется неограниченно.

Получение. Прямой синтез акриловой кислоты из ацетилена, окиси углерода и воды в присутствии тетракарбонила никеля применяют редко. Чаще подвергают метилметакрилат переэтерификации муравьиной кислотой в присутствии концентрированной H₂SO₄ (так как ее эфиры в этом случае имеют низкие температуры кипения и легко отгоняются непосредственно при переэтерификации, сдвигая равновесие в нужном направлении):

$$\text{CH}_2\text{=CH--COOCH}_3 + \text{HCOOH} \xrightarrow{[\text{H}^+]} \text{CH}_2\text{=CH--COOH} + \text{HCOOCH}_3$$

Акриловую кислоту можно идентифицировать, получая ее нерастворимую ртутную соль, кристаллы которой имеют характерную форму. Для количественного определения акриловой кислоты ее можно оттитровать бромом, причем присоединение брома к акриловой кислоте идет примерно со скоростью в 100 раз меньшей, чем присоединение брома к стиролу.

Метакриловая кислота (пропиленкарбоновая-2)

$$_{\text{CH}_{2}=\text{C}\text{--}\text{COOH}}^{\text{CH}_{3}}$$
 Молекулярный вес = 86,09.

Бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом. Температура кипения 161°, температура плавления 15°; d_4^{20} =1,0153; n_D^{20} =1,43143. Смешивается только с горячей водой. В органических растворителях растворяется неограниченно.

Получение. Получают дегидратацией ацетонциангидрина с одновременным его омылением путем нагревания с концентрированной или слегка раз-

бавленной H₂SO₄ в присутствии соли двухвалентной меди или порошкообразной меди в качестве стабилизатора:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \downarrow & \downarrow \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CN} \xrightarrow{130-140^{\circ}} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO} - \text{NH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH} \\ \downarrow & \downarrow \\ \text{OH} \end{array}$$

Качественные реакции. 1. Обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде.

2. Водный раствор метакриловой кислоты или ее солей обесцвечивает раствор КМпО4.

$$CH_2 = CH - COOCH_3$$
 Молекулярный вес = 86,09.

Бесцветная прозрачная жидкость. Температура кипения $80,3^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4117$; $d_4^{20} = 0,9735$.

В воде растворяется плохо, в обычных растворителях хорошо. Токсичен. Получение. Наилучший промышленный способ получения метилакрилата — так называемый стехиометрический способ, когда присоединение окиси углерода и спирта к ацетилену осуществляется при атмосферном давлении и температуре 30—40°. Реакцию ведут в эквимолекулярном соотношении с тетракарбанилом никеля, являющимся источником окиси углерода, и в присутствии водного раствора минеральной или органической кислоты (например, HCl):

4CH \equiv CH + Ni(CO)₄ + 4HOR + 2HCl → NiCl₂ + H₂ + 4CH₂ = CH \equiv COOR Количественное определение производится по методу анализа йодного

числа в жирах.

Анализируемое вещество после взвешивания растворяется в четыреххлористом углероде, смешивается с точным количеством реактива (50 мл) и с 2,5%-ным раствором ацетата ртути в уксусной кислоте (20 мл). После 16 час. стояния препарата в колбе с пришлифованной пробкой к нему прибавляют избыток водного раствора йодистого калия 10%-ной концентрации, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и титруют раствором гипосульфита натрия (индикатор крахмал).

Метилметакрилат

Бесцветная прозрачная жидкость. Температура кипения 101° ; температура затвердевания -48° ; $n_D^{20} = 1,4162$; $d_4^{20} = 0,945$.

Малорастворим в воде, не растворяется в формальдегиде, гликоле, глицерине. Температура воспламенения 10°, пары образуют с воздухом взрывоопасную смесь.

Получение. В промышленности метакрилаты получают путем дегидра-

тации и алкоголиза ацетонциангидрина в две стадии:

I. Сначала ацетонциангидрин концентрированной серной кислотой превращают в метакриламид, при этом в начале реакции поддерживают температуру 60°, а в конце смесь быстро нагревают до 128°.

II. Смесь переводят в аппарат, снабженный обратным холодильником и мешалкой, и приливают к ней избыток спирта, например метанол, с такой скоростью, чтобы температура не превышала 80°

$$CH_{3} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{2} \xrightarrow{CH_{2}} CH_{2} \xrightarrow{CC-CO-NH_{2}} \xrightarrow{R-OH} CH_{2} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{2} \xrightarrow{CC-COOR}$$

Исходный ацетонциангидрин получают из ацетона и цианистого водорода в присутствии основных катализаторов:

$$CH_3$$
 $C=O+HCN \rightleftharpoons CH_3$ C CN CH_3 C CN

Количественное определение. Содержание мономера устанавливают косвенным определением бромного числа по бромид-броматному методу.

Определение содержания метилметакрилата. Навеску эфира 0,6—0,7 г вносят в колбу, в которую предварительно вводится 25 мл водного 0,5 н. NaOH. Содержимое колбы взбалтывают в течение 15 мин. и оттитровывают 0,5 н. HCl в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят контрольный опыт. Расчет содержания эфира (в процентах) производят по формуле

$$x = \frac{(a-b)\cdot K\cdot 0,05\cdot 100}{c},$$

где а — количество мл 0,5 н. НС1, пошедшее на титрование;

b — количество мл 0,5 н. HCl, пошедшее на титрование контрольной пробы:

0,05 — количество эфира метакриловой кислоты в г, соответствующее 1 мл 0,5 н. КОН;

К — коэффициент нормальности;

с — навеска эфира, г.

Определение содержания метилметакриловой кислоты в коническую колбу емкостью 100 мл, куда прибавляют 25 мл нейтрального этилового спирта и 3 капли фенолфталеина. Содержимое колбы хорошо перемешивают и титруют 0,01 н. NаОН до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 20 сек. Количество метилметакриловой кислоты в процентах вычисляется по формуле

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0,00086 \cdot 100}{25} \cdot d,$$

где a — объем точно 0,01 н. NaOH, пошедший на титрование, мл;

d — уд. вес испытуемого эфира;

0,00086 — количество г метакриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,01 н. NaOH.

K — поправка на ти**тр**;

25 — объем испытуемого эфира, мл.

Формальдегид (муравьиный альдегид)

$$C=0$$
 Молекулярный вес = 30,023.

Формальдегид при комнатной температуре — газ; температура плавления -92.5° , температура кипения -21° , хорошо растворим в воде.

Водные растворы формальдегида, известные под названием формалина, могут содержать до 55% формальдегида и различное количество метилового спирта. Формальдегид смешивается со спиртом в любых соотношениях.

При выпаривании или при свободном испарении выпадает аморфный полимер формальдегида состава ($\mathrm{CH_2O})_n\cdot x\mathrm{H_2O}$. Метиловый спирт замедляет процесс выпадения осадка. Под влиянием серной кислоты из водных растворов выделяется кристаллический полиоксиметилен (триоксиметилен). Газообразный формальдегид легко полимеризуется с образованием параформальдегида.

Получение. В промышленности формальдегид получают неполным окислением метана и его гомологов или каталитическим окислением метилового

спирта в газовой фазе кислородом воздуха при $500-600^{\circ}$ CH₂OH $+ \frac{1}{2}$ O₂ \rightarrow HCHO $+ \frac{1}{2}$ O $+ \frac{38}{2}$ $\kappa\kappa\alpha\lambda$ (катализатором служит медь

или серебро).

Качественная реакция. К 1 мл разбавленного водой формалина добавляют каплю раствора резорцина и эту смесь выливают по стенке в наклонную пробирку, содержащую 2—3 мл концентрированной H₂SO₄. На границе слоев жидкостей появляется красно-фиолетовое кольцо, а через некоторое время в водном слое над кольцом образуется белый осадок, постепенно переходящий в красновато-фиолетовый.

Формалин технический (водный раствор формальдегида)

Прозрачная бесцветная жидкость, содержит формальдегида 40%, метилового спирта 7—12%. Для контроля продукт проверяют по содержанию формальдегида, метилового спирта, нелетучих веществ, кислот и железа.

Определение содержания формальдегида. 50 мл раствора сернистокислого натрия нейтрализуют серной кислотой в присутствии фенолфталеина до слабо-розовой окраски и к раствору прибавляют точно 3 мл испытуемого формалина. Образовавшийся в результате реакции едкий натр титруют раствором серной кислоты до слабо-розовой окраски.

Содержание формальдегида в 100 мл формалина в граммах вычисляют

по формуле

$$x = \frac{v \cdot 0,03 \cdot 100}{3},$$

где v — объем точно 1 н. H_2SO_4 , пошедший на титрование образовавшегося едкого натра, M n;

0,03 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 1 н. H₂SO₄, г. Содержание метилового спирта определяется по таблицам Ауэрбаха и Диттмара.

Жирные кислоты и масла

Растительные жиры — масла — по химическому составу представляют собой глицериды, т. е. сложные эфиры трехатомного спирта — глицерина — и разнообразных одноосновных кислот жирного ряда. Получают масла прессованием или экстракцией из семян растений.

В естественных жирах встречаются исключительно триглицериды; моно- и диглицериды встречаются как продукты распада в маслах, изменившихся при долгом хранении или высыхании. Кислоты, входящие в состав масел, могут быть насыщенными и ненасыщенными с одной, двумя, тремя и более двойными связями. Высыхающие масла, которые находят примене-

основано на различной растворимости их свинцовых солей. 1,0—1,5 г жирных кислот, выделенных из жира, растворяют в стакане в 50 мл 95%-ного горячего спирта и приливают к ним раствор 1,5 г ацетата свинца в 50 мл 95%-ного спирта. Смеси дают медленно охладиться и оставляют на ночь при температуре 15°. За это время оседают свинцовые соли твердых кислот. Делают пробы на полноту осаждения кислот. Прозрачный раствор не должен давать осадка после прибавления нескольких миллилитров раствора ацетата свинца. Осадок отфильтровывают и промывают 95%-ным спиртом до тех пор, пока фильтрат не будет давать лишь слабую муть при разбавлении водой. Затем осадок смывают 100 мл спирта обратно в стакан. Для очистки свинцовых солей их нагревают до кипения с 0,5 мл уксусной кислоты, охлаждают, фильтруют и промывают 95%-ным спиртом. Фильтр вновь переносят в стакан, разлагают свинцовые соли разбавленной азотной кислотой, добавляют этиловый эфир и переносят всю смесь без потерь в делительную воронку. Эфирный раствор жирных кислот промывают водой до нейтральной реакции по метилоранжу, высушивают над безводным сульфатом натрия и после фильтрования отгоняют эфир. Вес осадка равен количеству твердых жирных кислот, содержащихся во взятой навеске. Все спиртовые фильтраты собирают вместе, отгоняют спирт, остаток разлагают разбавленной азотной кислотой и извлекают кислоты эфиром, высушивают, отгоняют эфир и остаток взвешивают. Он представляет собой присутствовавшие в навеске жидкие кислоты.

Содержание ненасыщенных кислот, находящихся в смеси с насыщенными, вычисляют на основании йодного, водородного или роданового чисел.

Водородным числом называют стократное процентное весовое количество водорода, поглощаемое непредельным соединением при его каталитическом гидрировании.

Родан присоединяется по месту двойных связей ненасыщенных соединений, но характер его присоединения отличается от присоединения галоидов: а) ненасыщенные жирные кислоты, имеющие одну двойную связь (олеиновая, рицинолевая и т. д.), родан насыщает полностью; б) у кислот с двумя двойными связями (линолевая) он насыщает одну из двух связей; в) у кислот с тремя двойными связями (линоленовая) он насыщает две двойные связи.

Сочетая анализ йодного числа, роданового числа и зная количество насыщенных кислот, определяют содержание кислот различной степени ненасыщенности.

Родановым числом называют количество родана, поглощаемое 100 г масла. Оно выражается эквивалентным количеством йода.

3. Анализ фенолов

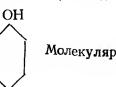
Фенолами называют такие гидроксилсодержащие ароматические соединения, в которых водородный атом бензольного ядра замещен на гидроксильную группу.

Из числа фенолов для синтеза пленкообразующих наибольшее значе-

1. Одноатомные фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы).

2. Многоатомные фенолы (гидрохинон, дифенилолпропан).

Фенол (оксибензол, или карболовая кислота)



Молекулярный вес =94,11.

Бесцветные кристаллы, иглы или сплавленная кристаллическая масса белого цвета с характерным запахом. Под действием света и воздуха постепенно розовеет.

Температура плавления 40,9°, температура кипения 182,2°; 100,1°

(40 мм); $d_4^{45} = 1,054$; $n_D^{45} = 1,54027$.

Растворим в бензоле, в растворах щелочей, малорастворим в бензине, нерастворим в растворах углекислых солей и щелочных металлов. Кон-

станта диссоциации $K^{25^{\circ}} = 1,3 \cdot 10^{-10}$.

Получение. В настоящее время промышленное значение имеют четыре способа синтеза фенола: из бензола через бензолсульфокислоту, гидролиз клорбензола под давлением, парофазный каталитический гидролиз хлорбензола и получение совместно с ацетоном через изопропилбензол. Последний способ наиболее выгодный:

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

Контролируемый продукт испытывают на содержание фенола, температуру затвердевания, растворимость в воде, содержание смолистых и нелетучих веществ.

Качественная реакция. К водному раствору фенола прибавляют несколько капель разбавленного раствора FeCl₃. При этом появляется фио-

летовая окраска.

Количественный анализ. Для определения содержания фенола около 0,7 г фенола взвещивают в стаканчике с пришлифованной крышкой и растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе емкостью 250 мл. Затем 25 мл перемещанного раствора помещают в коническую колбу емкостью 0,5— 0,75 л (с притертой пробкой). Из бюретки в колбу прибавляют 50 мл раствора бромид-бромата, 10 мл раствора серной кислоты и, закрыв колбу, содержимое перемешивают до образования осадка и осветления раствора над ним. Затем через 15 мин. в тот же раствор быстро добавляют 5 мл йодистого калия. После этого все вновь перемешивают и раствор титруют серноватистокислым натрием с добавлением индикатора — крахмала.

Содержание фенола в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{(v - v_1) \cdot 0,0015685 \cdot 1000}{c} = \frac{(v - v_1) \cdot 1,5685}{c},$$

v — объем точно 0,1 н. раствора бромид-бромата, мл; гле

 v_1 — объем точно 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, ил; c — навеска испытуемого фенола, e;

0,0015685-- количество фенола в г, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора бромид-бромата.

Крезолы (оксипроизводные толуола или метилфенолы)

Молекулярный веc = 108,1.

				Свойства		
Крезолы	Формула	внешний вид	температура плавления, °С	температура кипения, ⁶ С	уд. вес	коэффициент преломления
М-крезол	CH3	Слабо- желтова- тая жид- кость с фе- нольным запахом	11,96	202,7—138 (100 мм)	1,038 (15°)	1,54318 (15°)
О-к резол	OH CH ₃	Бесцветная жид- кость или кристаллы с запахом фенола	30,8	191,1—127,4 (100 мм)	1,0273 (41°)	1,5372 (46°)
П-крезол	OH CH ₈	Бесцветные крис- таллы с фенольным запахом	34,8	201,9	1,0179 (41°)	1,53115 (41°)
· Трнк резол	-	_	_	До 190 не более 5%; до 210 не менее 95%	1,03— —1,05	_

Все крезолы смешиваются со спиртом и эфиром. М- и п-крезолы растворяются в щелочах и образуют с водяным паром летучие смеси. Температура вспышки о-крезола 81—86°. Трикрезол должен содержать м-крезолв пределах 40-50%, воды 1,5%, нейтральных масел 1-1,5%.

Трикрезол каменноугольный получается путем ректификации сырых Фенолов каменноугольной смолы и представляет собой смесь орто-, пара- и

метакрезолов.

Продукт контролируется по удельному весу, содержанию воды, нейтральных масел, м-крезола и количеству отгона.

Качественные реакции. 1. М-крезол с раствором FeCl_а дает устойчивую

красно-фиолетовую окраску (отличие от о-крезола).

2. О-крезол в водном растворе при добавлении разбавленного раствора FeCl₃ окращивается в темно-фиолетовый цвет, быстро переходящий в зеленый и через минуту в грязно-желтый.

3. О-крезол малорастворим в водном аммиаке (отличие от фенола).

4. П-крезол с раствором FeCl₃ дает чистую устойчивую темно-синюю окраску.

Определение содержания м-крезола. В круглодонную колбу емкостью 300 мл отвешивают 200 г испытуемого трикрезола и с помощью трехшарикового дефлегматора дистиллируют его, собирая отдельные фракции.

В коническую колбу емкостью 1 л наливают 15 мл серной кислоты и около 10 г точно взвещенного продукта из фракции, кипящей выше 190°.

Содержимое колбы сульфируют при 100° в течение часа. Продукт сульфирования охлаждают до температуры 18° и осторожно приливают к нему

90 мл азотной кислоты (в вытяжном шкафу).

После окончания реакции содержимое колбы нагревают на водяной бане I час и затем количественно выливают в фарфоровую чашку, куда предварительно помещают 40 мл дистиллированной воды. Образовавшиеся кристаллы тринитрометакрезола фильтруют, промывают и сушат в предварительно взвешенной посуде при температуре 65-70° до постоянного веса. Содержание метакрезола в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{c_2 \cdot c_3 \cdot 100}{1,74 \cdot 200 \cdot c_1},$$

где c1 — навеска сульфируемого трикрезола, г;

с2 — вес полученного тринитрометакрезола, г;

сз — вес всей фракции, кипящей выше 190°, г;

1,74 — эмпирический коэффициент Рашига;

200 — первоначальная навеска трикрезола, г.

Ксиленолы (оксипроизводные ксилолов) Молекулярный вес = 122,16.

Ксиленолы получаются при ректификации сырых фенолов из смол низко- или высокотемпературного коксования, из смеси продуктов коксования (фенолов) с продуктами полукоксования и из смол, полученных при газификации.

Количественный анализ. Уд. вес 1,01—1,03, содержание влаги 3,0%, пиридиновых оснований не более 0,3-0,6%, нейтральных масел не более 2,5-3.5%. Определение удельного веса при 20° производится ареометром,

содержание влаги определяется по методу Дина и Старка.

О содержании ксиленола судят по удельному весу, пределам кипения

и содержанию 1, 3, 5 изомера, выкипающего в пределах 203—225°.

Для определения пределов кипения в стандартную колбу вводят 100 мл испытуемого ксиленола. Прибор собирают следующим образом. Колбу закрепляют в штативе вертикально, к отводной трубке колбы присоединяют воздушный холодильник посредством корковой пробки таким образом, чтобы отводная трубка колбы выступала из холодильника на 100 мм.

Скорость отгонки 4-5 мл в минуту. Отсчет температуры ведут так, чтобы верхний уровень ртутного резервуара термометра совпадал с ниж-

ней стенкой отводной трубки колбы.

Результат разгонки выражают в объемных процентах на взятый продукт. Количество полученного отгона отмечают в тот момент, когда столбик ртути касается соответствующего деления термометра; это показывает, что нужная температура достигнута. При отсчете температур вводят следующие поправки:

а) на неточность термометра (согласно его паспорту);

б) на барометрическое давление $\Delta t = 0.00012(760 - P)(273 + t_1)$;

в) на высоту выступающего столбика ртути термометра по формуле

$$\Delta t = 0,00016 \, h \, (t_1 - t_2),$$

где h — высота столбика ртути, выступающего над пробкой в градусах шкалы термометра;

 t_1 — температура погона в °C;

 t_2 — температура воздуха вблизи середины столбика ртути над пробкой, измеренная вторым термометром, в °С;

Р — фактическое барометрическое давление в мм рт. ст.

		-				
Ксиленолы	Формула	форма кристаллов	темпера- тура пла- вления, °C	темпе- ратура кипе- ния, °С	растворимость	Х арактерная реакция
Вицина- льный о-ксиленол	CH ₈ CH ₈ OH	Иглы из воды или разбавлен- ного спирта	75	218	_	С хлоридом железа дает сине-фиолетовую окраску
Асиммет- ричный о-ксиленол	CH ₃	Иглы из воды	62,5	225	-	- .
Вицина- льный м-ксиленол	CH ₈	Листочки или плос- кие иглы	47—4 9	203	-	-
Асиммет- ричный м-к силенол	OH CH3	Иглы	25—26	211,5	Трудно растворим в воде	При действии хлорида железа окрашивается в снитритом Nа и щелочью при нагревании — в желтоватый
Симмет- ричный м-ксиленол	OH CH3	Иглы из воды	64	219,5	Сублими- руется	При действии нитрита Nа и щелочи при иагревании окрании ветоватый цвет
П-ксиле- нол	CH ₃	Моно- клинные призмати- ческие кри- сталлы из смеси спирт-эфир	74,5	211,5	Сублими- руется; растворим в спирте, эфире	

Поправка на выступающий столбик прибавляется к отсчету наблюдаемой температуры.

Поправка на барометрическое давление прибавляется к отсчету наблюдаемой температуры, если барометрическое давление меньше 760 мм, и вычитается, если давление больше 760 мм.

Определение содержания 1, 3, 5 изомера. В химический стакан емкостью 100 см³ отвешивают 20 г испытуемого ксиленола, предварительно отогнанного от воды и низших фенолов, туда же приливают 20 e серной кислоты (уд. $\sec = 1.84$) и полученную теплую смесь размешивают стеклянной палочкой до однородности. Затем смесь нагревают в термостате 3 час. при температуре 103—105°. После 3 час. сульфирования смесь сульфокислот переводят в круглодонную колбу емкостью 0,5 л, туда же вводят горячую дистиллированную воду, израсходованную на споласкивание стакана, и смесь разбавляют 40-60 мл дистиллированной воды, так чтобы температура кипения смеси была близка к 100° (при этом гидролиз не идет). Затем колбу с одной стороны соединяют с парообразователем и с другой — с прямым холодильником и производят перегонку с острым паром. Полученный дистиллят охлаждают до —5°, после чего отфильтровывают выпавшие кристаллы 1, 3, 5 изомера через предварительно взвешенный фильтр и сущат их до постоянного веса. Затем изомер из раствора трижды экстрагируют эфиром, отгоняют эфир и взвешивают 1, 3, 5 ксиленол.

Процентное содержание 1, 3, 5 изомера определяют по формуле

$$[x = \frac{(p - p_1) \cdot 5 \cdot 100}{80}.$$

где p — вес отфильтрованных кристаллов, z; p_1 — вес извлеченных эфиром кристаллов, z;

5 коэффициенты для пересчета на 100 г испытуемого изомера ксиленола.

П-третичный бутилфенол



Кристаллическое вещество серо-розового цвета. Температура плавления $98-99^{\circ}$, температура кипения $236-238^{\circ}$, хорошо растворяется в

спирте. В холодной воде практически не растворяется.

Получение. При алкилировании фенола олефинами в присутствии минеральных кислот, фтористого бора, безводного хлористого алюминия получают алкилфенолы. Так, например, алкилирование фенола изобутиленом при температуре 50° приводит к образованию о-трет-бутилфенола, изомеризующегося в п-трет-бутилфенол при нагревании реакционной массы до 150°:

$$OH \longrightarrow CH_3 \longrightarrow OH \longrightarrow OH$$

$$C(CH_3)_3 \xrightarrow{150^{\circ}} \longrightarrow C(CH_2)_3$$

$$C(CH_3)_3 \xrightarrow{150^{\circ}} \longrightarrow C(CH_3)_3$$

Готовый продукт контролируется по влажности (не более 5%), температуре плавления (не менее 90°), зольности (не более 0.05%), пределам кипения ($215-240^\circ$), отсутствию содержания свинца и никеля.

Идентификация бутилфенола производится по температуре плавления (капиллярным методом). Содержание влаги определяется по прибору Дина и Старка.

Дифенилолпропан (диоксидифенилдиметил-

$$CH_3$$
 . OH Молекулярный вес = 228,27. CH_3

Однородный кристаллический продукт от розового до серого цвета.

Температура плавления 143°.

Получение. Получается при взаимодействии ацетона и фенола в среде концентрированной серной кислоты:

Для контроля продукт испытывается по следующим показателям: влажность (не более 3%), содержание фенола (не более 0,5%), температура плавления (не ниже 141°), реакция водной вытяжки (нейтральная), содержание аммонийных солей (не более 0,02%) и нерастворимых в ацетоне веществ (не более чем в типовом образце).

Содержание влаги определяется по прибору Дина и Старка, содержание фенола — бромид-броматным методом. Температура плавления определяет-

ся в капилляре.

Гидрохинон (п-диоксибензол)

Бесцветные или серовато-белые кристаллы. Растворим в воде (особенно хорошо в горячей), спирте и эфире. Температура плавления 170°, температура кипения 285° (730 мм). уд. вес=1,332. Сублимируется без разложения ниже температуры плавления.

Получение. Гидрохинон получают из ацетилена и окиси углерода, нагревая их под давлением при высокой температуре в присутствии катализаторов:

$$2CH \equiv CH + 3CO + H_2O \rightarrow n HOC_6H_4OH + CO_2$$

Контролируемый продукт испытывают на содержание гидрохинона,

температуру плавления, оптическую плотность водного раствора.

Качественная реакция. К 0,12 гидрохинона, растворенного в 3 мл воды, постепенно добавляют 2—3 мл 10%-ного раствора хлорного железа выпадают зеленые иглы хингидрона.

Для определения содержания гидрохинона взвешивают около 0,1 г

препарата, растворяют в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 5 мл раствора серной кислоты (1:1), 3 капли дифениламина и титруют 0,05 н. раствором соли церия (сернокислой, окисной или аммоний-сернокислой) до перехода постепенно нарастающей желтой окраски раствора в серозеленую. Процентное содержание гидрохинона определяется по формуле

$$x = \frac{v \cdot 0,00275 \cdot 100}{c},$$

v — объем точно 0,5 н. раствора солн церия, пошедший на титрование, мл;

с — навеска гидрохинона, г;

0,00275 — количество гидрохинона в г, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора соли церия.

4. Анализ азотсодержащих соединений

Из азотсодержащих соединений наибольшее значение для синтеза пленкообразующих имеют: 1) мочевина; 2) меламин (амид циануровой кислоты); акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты); 4) гексаметилендиамин; 5) толуилендиизоцианат.

Бесцветные кристаллы. При нагревании выше температуры плавления разлагается. Температура плавления 132,7°, уд. вес=1,335. Растворяется в воде, метиловом спирте. Почти нерастворима в эфире, хлороформе, жидком аммиаке.

Получение. В промышленности мочевину из аммиака и двуокиси углерода синтезируют под высоким давлением. Синтез протекает в две стадии:

1.
$$2NH_3 + CO_2$$
 давление около 200 am NH_2 — $COONH_4 + 38$ ккал карбамат аммония

2.
$$NH_2$$
—COON H_4 $\xrightarrow{170-180^{\circ}}$ NH_2 —CO— NH_2 $+$ H_2 O— 680 ккал реакция идет в жидкой фазе

Качественные реакции. 1. При подкислении водных растворов мочевины, содержащих NaNO₂, выделяется азот. 2. К концентрированному раствору мочевины приливают по каплям при перемешивании азотную кислоту (уд. вес=1,4)—из раствора начинает выпадать кристаллический осадок труднорастворимого нитрата мочевины СН4ОN2HNO3.

Для контроля продукт испытывается по содержанию азота, железа, аммиака, сульфатов, биурета, золы, нерастворимых в воде веществ, влаги.

Количественное определение мочевины сводится к определению азота по Кьельдалю или по его видоизмененному методу. (Видоизменение заключается в прибавлении небольшого количества меди и сульфата калия для

ускорения разложения.)

Определение содержания мочевины. В плоскодонную колбу из химически стойкого стекла емкостью 200 мл количественно вносят около 1 г вещества и прибавляют к нему 3-4 мл серной кислоты (уд. вес 1,830 — 1,835). Содержимое колбы перемешивают и нагревают до прекращения бурного выделения углекислоты, затем нагрев увеличивают до полного выделения углекислоты, о чем судят по появлению белых паров серной кислоты. После этого колбу охлаждают, добавляют в нее 60 мл воды и несколько капилляров. Колбу закрывают пробкой с капельной воронкой и брызгоуловителем, соединенным с холодильником.

Через капельную воронку в колбу прибавляют 50 мл 20%-ного раствора едкого натра и отгоняют 70 мл жидкости в приемник с предварительно нанесенной на нем меткой, соответствующей объему 120 мл, содержащий 50 мл 1 н. H₂SO₄ и 2 капли раствора метилового красного.

Конец трубки холодильника должен быть слегка погружен в раствор

серной кислоты в приемнике.

Избыток кислоты оттитровывают 1 н. NaOH. Содержание мочевины (х) в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{(50 - v) \cdot 0,03003 \cdot 100}{c},$$

где 50 — объем точно 1 н. H_2SO_4 , мл;

v — объем точно 1 н. NaOH, пошедший на титрование, мл;

c — навеска вещества, г;

0,03003 — количество мочевины в г, соответствующее 1 мл точно 1 н. H₂SO₄.

🧎 Меламин (триамид циануровой кислоты)

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 354°. При осторожном нагревании сублимируется, при сильном нагревании разлагается. Частично растворим в горячей воде и нерастворим в этиловом спирте. Слабое основание. Для контроля продукт проверяют на содержание меламина, влаги и нерастворимых в воде веществ.

Получение. В промышленности меламин получают из дициандиамида или цианамида кальция (нагреванием дициандиамида под давлением 10-

100 am и при 100-400° в присутствии свободного аммиака).

Количественное определение. Объемный метод. После отделения на фильтре Шотта нерастворимых веществ к фильтрату от навески меламина 0,4—0,5 г, растворенной в горячей дистиллированной воде в течение 30 мин. и охлажденной до комнатной температуры, добавляют смешанный индикатор (диметиловый желтый + метиленовый голубой) и титруют 0,1 н. НС1 до изменения окраски от зеленой через серую до фиолетовой и сравнивают с контрольной пробой. При этом 1 моль меламина присоединяет 1 моль соляной кислоты. Вычисление производят по формуле

% меламина =
$$\frac{(a-b)\cdot 0,0126095\cdot 100}{g},$$

где

а — количество мл 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование на-

b — количество мл 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование контрольной пробы:

д — навеска меламина в г (без нерастворимых веществ);

0,0126095 — количество меламина, соответствующее 1 мл 0,1 н. НСІ.

Для определения содержания меламина 1 г. испытуемого продукта, растертого в тонкий порощок, взвешивают и количественно переносят в стакан емкостью 500 мл. Содержимое растворяют в 30 мл горячей (почти кипящей) воды в течение 20 мин. Раствор охлаждают и фильтруют через фарфоровую воронку. Фильтр с осадком пятикратно промывают водой порциями по 10 мл. Затем фильтрат и промывные воды переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, доливают до метки водой и перемешивают. Пипеткой отбирают 50 мл раствора, переносят в стакан емкостью 500 мл и добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты. Затем раствор разбавляют кипящей водой до 200 мл (по метке) и приливают тонкой струей (без перемешивания) пикриновую кислоту до момента образования первых кристаллов пикрата. Затем стакан помещают в холодную воду и дают пикрату кристаллизоваться (без перемешивания), после чего через 10 мин. приливают раствор пикриновой кислоты до метки 400 мл (всего 200 мл пикриновой кислоты). Жидкость с осадком перемешивают, охлаждают до 20°, выдерживают 1—1,5 час. и затем осадок фильтруют через предварительно взвешенный фильтр-тигель с фильтрующей пластинкой № 1 или 2. Осадок промывают 3—4 раза небольшими порциями насыщенного раствора пикрата меламина. Тигель с осадком сушат в термостате при температуре 105—110° до постоянного веса. Процентное содержание меламина находят по формуле

$$x = \frac{(c_1 + 0.0022) \cdot 355 \cdot 100}{c \cdot (100 - M)},$$

где c_1 — вес осадка пикрата меламина, ϵ ;

c — навеска меламина, ϵ ;

0,0022 — растворимость пикрата меламина при 20° в 100 мл жидкости;

355 — множитель для перевода веса пикрата на вес меламина;

M— содержание влаги, %.

Акрилонитрил (винилцианид)

$$CH_2 = CH - CN$$
 Молекулярный вес = 53,06.

Бесцветная подвижная жидкость со слабым запахом. Температура кипения 78,5°; температура плавления —82°, n_D^{20} =1,3911; d_A^{20} =0,8060. С водой и некоторыми органическими жидкостями образует бинарные азеотропные смеси. С органическими растворителями смешивается в любых соотношениях. С воздухом образует взрывоопасную смесь (максимально допустимая концентрация 0,043 мг/л). Эта смесь в парах с равным количеством ССІ4 является негорючей. Токсичен. Вызывает небольшую коррозию железа.

Получение. В промышленности получают двумя основными способами: 1) дегидратацией этиленциангидрина и 2) прямым присоединением цианистого водорода к ацетилену:

$$CH$$
= CH + HCN $\xrightarrow{\text{катализатор}}$ CH_2 = CH - CN

Этиленциангидрин получают из окиси этилена и цианистого водорода в присутствии диэтиламина и едкого натра при температуре 55° и в присутствии воды. Процесс протекает с положительным тепловым эффектом.

$$H_2C - CH_2 + HCN \xrightarrow{55^{\circ}} HO - CH_2 - CH_2 - CN$$

Пегидратацию этиленциангидрина проводят как в жидкой, так и в газовой фазе.

В первом случае в реакторе с мешалкой и колонкой с дефлегматором этиленциангидрин нагревают с карбонатом магния (10 вес. %) до температуры 170—235° или дегидратируют в среде инертного высококипящего

Дегидратацию в газовой фазе ведут на окиси A1 при температуре 250—

300° и на силикагеле при температуре 350—400°.

Количественное определение проводят методом Кьельдаля или методом гидролиза.

Потенциометрический метод определения акрилонитрила с помошью

сульфита натрия состоит в следующем.

Навеску 1 г высушенного хлористым кальцием и перегнанного акрилонитрила вносят в запаянной ампуле в мерную колбу емкостью 250 мл, приливают 25 мл диоксана, очищенного перегонкой над натрием, и 25 мл 0,5 н. Na₂SO₃. Ампулу разбивают стеклянной палочкой и палочку смывают раствором сульфита натрия. Колбу доливают до метки 0,5 н. Na₂SO₃, содержимое перемешивают и через 5 мин. выделившуюся щелочь потенцио-

метрически титруют 0,1 н. НС1.

Для каждого определения берут пипеткой 25 мл раствора, вносят в широкий стакан емкостью 100 мл, добавляют 10 мл дистиллированной воды. Стакан устанавливают так, чтобы электроды были полностью погружены в жидкость. Для установления постоянного значения разности потенциалов перед началом титрования анализируемый раствор перемешивают стеклянной механической мешалкой, затем приступают к титрованию. Раствор 0,1 н. НСІ приливают порциями по 1 мл, а в конце титрования по каплям. После каждого добавления кислоты раствор тщательно перемешивают в течение 2—3 мин., затем измеряют потенциал. Титрование заканчивают после смещения потенциала на 1-2 мл, что соответствует максимальному значению потенциала при данной концентрации.

1 мл 0.1 н. HCl соответствует 5,306 мг акрило-нитрила.

$$CH_3$$
 $N=CO$ $N=CO$ $N=CO$ $N=CO$

2,4-толуилендичзоцианат

При температуре выше 22° прозрачная жидкость слабо-желтого цвета

с сильным запахом, раздражающе действует на кожу.

Получение. Толуилендиамин в инертном растворителе (о-дихлорбензоле), нагретый до 110°, подается в раствор фосгена в том же растворителе, нагретом до 50° (при соотношении 1 моль толуилендиамина на 1 моль фосгена). Затем смесь в среде азота нагревается до 160° и фосген пропускают до соотношения 2 моля на 1 моль амина для завершения реакции.

Готовый продукт контролируется по внешнему виду, цвету по йодометрической шкале, содержанию продукта (не ниже 98%), содержанию хлори-

дов в пересчете на хлор ион (не более 0,002%).

Для определения содержания толуилендиизоцианата в коническую колбу с притертой пробкой на 250 *мл* отмеривают точно 20 *мл* 0,2 н. раствора амина и закрывают пробкой.

В сухой, взвешенный на аналитических весах бюкс емкостью 2—3 мл с тщательно пришлифованной крышкой сухой пипеткой вносят около 0,2 г (8—9 капель) анализируемого вещества. По разности весов определяют навеску.

Осторожно приоткрыв крышку, бюкс с навеской помещают в колбу с раствором 0,2 н. диэтиламина (или дибутиламина, или пиперидина) в количестве 20 мл и закрывают ее пробкой. Содержимое колбы осторожно перемещивают и дают стоять 20 мин. при работе с диэтиламином и пиперидином и 50 мин. — при работе с дибутиламином. Затем при работе с диэтиламином приливают 40 мл 0,1 н. HCl, перемешивают, приливают 150 мл изопропилового спирта, 6—7 капель раствора бромфенола синего и титруют 0,1 н. NаОН до синего окращивания раствора. Параллельно проверяется контрольная проба с теми же реактивами и в таком же объеме, как при титровании пробы, но без анализируемого продукта.

Процентное содержание рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a-b)\cdot K\cdot 0,0087\cdot 100}{c},$$

где *а* — объем **0,1** н. NaOH, израсходованный на титрованне избытка кислоты в контрольной пробе, *мл*;

b — объем 0,1 н. NaOH, израсходованный на титрование избытка кислоты в пробе, мл;

K—поправочный коэффициент к 0,1 н. NaOH;

0,0087 — количество толуилендиизоцианата в г, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. NaOH;

c — навеска продукта, ϵ .

При этом протекают следующие реакции:

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
NCO \\
+ NH(C_2H_5)_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
NCO \\
0 \\
\parallel \\
HN-C-N(C_2H_5)_2
\end{array}$$

1. Избыток диэтиламина реагирует с HCl.

 $(C_2H_5)_2NH + HCl \rightarrow (C_2H_5)_2NH \cdot HCl$

2. Свободная НС1 оттитровывается щелочью.

1,6-гексаметилендиамин

$$H_2N$$
— $CH_2(CH_2)_4$ — CH_2 — NH_2 Молекулярный вес = 116,2.

Твердое кристаллическое вещество от белого до желтого цвета. Температура плавления 42°, температура кипения 196°. Обладает большой токсичностью.

Получение. Гексаметилендиамин получают взаимодействием адипино-

вой кислоты с аммиаком в две стадии.

1. При пропускании паров кислоты и аммиака над фосфатом бария при 320—380° образуется адипонитрил:

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH \xrightarrow{2NH_3} NH_4OOC-(CH_2)_4COONH_4 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$ightarrow$$
 $ightarrow$ i

II. Восстановлением адипонитрила при давлении 20 ат и 160° получают гексаметилендиамин:

$$N \equiv C - (CH_2)_4 - C \equiv N + 4H_2 \rightarrow H_2N - CH_2 - (CH_2)_4 - CH_2 - NH_2$$

Для контроля продукт испытывается по следующим показателям: температура застывания (не ниже 38,5°), аминное число (не ниже 98%).

Температура застывания определяется по температурному скачку в

результате выделения скрытой теплоты застывания.

Определение аминного числа. Метод основан на нейтрализации аминов соляной кислотой. На аналитических весах взвешивают колбу с 100 мл дистиллированной воды. Берут навеску гексаметилендиамина—ректификата около 1 г. Добавляют к содержимому колбы 2—3 капли метилоранжа. Титруют 0,5 н. HCl до перехода желтой окраски в оранжево-желтую.

Расчет (в процентах) производится по формуле

$$x = \frac{B \cdot K \cdot 58,07 \cdot 100}{1000 \cdot 2H} = \frac{B \cdot K \cdot 2,903}{H},$$

где *В* — количество *мл* кислоты, пошедшее на титрование испытуемой пробы:

K — поправочный коэффициент к титру 0,5 н. HCl;

2,903 — переходный коэффициент;

H — навеска, г.

5. Анализ непредельных углеводородов и их производных

Наибольшее значение из числа непредельных углеводородов и их производных в синтезе пленкообразующих имеют следующие соединения:

1. Бутадиен (дивинил) — углеводород с двумя этиленовыми связями.

2. Стирол (фенилэтилен) — простейший ароматический углеводород **с** этиленовой связью.

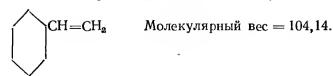
3. Поливиниловый спирт — полимер неустойчивого простейшего ненасыщенного винилового спирта (см. стр. 26).

4. Винилацетат — эфир винилового спирта.

5. Хлористый винил (монохлорэтилен) — ионогалоидное производное этилена.

6. Хлористый винилиден (несимметричный дихлорэтилен).

Стирол (фенилэтилен)



Сильно преломляющая свет жидкость с характерным запахом.

Температура плавления —33°, температура кипения 145,2°; 44,6°

(20 MM), $d_4^{20} = 0.9074$, $n_D^{20} = 1.5449$.

Получение. Основным промышленным методом получения стирола является способ дегидрирования этилбензола, которое проводится при высокой температуре и низком парциальном давлении этилбензола и разбавлении его водяным паром:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightleftharpoons C_8H_5CH = CH_2 + H_2.$$

Этилбензол получают каталитически алкилированием бензола этиленом в жидкой фазе в присутствии хлористого алюминия при температуре 85° и давлении 1 ат.

Качественная реакция. Присутствие стирола определяется по образованию мути при смешении 1-2 мл исследуемого мономера с 10 мл сухого химически чистого метилового спирта в пробирке и энергичном встряхива-

нии в течение нескольких секунд.

Количественное определение. Содержание стирола может быть определено титрованием бромид-броматным раствором. 0.2-0.25 г стирола вносят в колбу с притертой пробкой емкостью 250-300 см³ и приливают из бюретки 30-35 см³ раствора Кауфмана (перегнанный метиловый спирт смешивают с избытком бромистого натрия, предварительно высущенного при 130° ; на 100 г спирта берут 13-14 г бромистого натрия). Раствор фильтруют, прибавляют 1.5 см³ брома на 1 л и оставляют в покое на 12-15 дней, в течение которых титр раствора практически не меняется. Титр устанавливают следующим путем. 20 см³ 10%-ного йодистого калия разбавляют равным количеством воды и выделившийся йод оттитровывают 0.1 н. $Na_2S_2O_3$. Смесь взбалтывают и оставляют стоять в течение 5-10 мин. После этого прибавляют 10-15 см³ 10%-ного раствора йодистого калия и столько же воды, перемешивают и спустя 5-10 мин. оттитровывают выделившийся йод 0.1 н. $Na_2S_2O_3$, приливая к концу титрования раствор крахмала в качестве индикатора. Расчет (в процентах) производят по формуле

$$x = \frac{(a-b) \cdot 0.0052 \cdot 100}{g},$$

где a — количество *мл* раствора Қауфмана, соответствующее 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, участвующему в реакции;

b — количество мл 0,1 н. Na₂S₂O₃, пошедшее на титрование избытка реактива;

g — навеска стирола, г;

0,0052— количество стирола в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. Na₂S₂O₃.

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$
 Молекулярный вес = 54,09.

Бесцветный газ с неприятным запахом. Температура кипения —4,5°, температура плавления —108,9°; n_D^{-25} =1,4293; уд. вес=0,6274. С воздухом

образует взрывоопасную смесь (при 2,07—11,32 объемных процентах). В воде не растворяется, плохо растворяется в метаноле и спирте. Хорошо растворяется в бензоле, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде. Слабо токсичен.

Получение. В промышленном производстве получают дегидрогенизацией бутана или бутенов и другими методами. Дегидрогенизация ведется при высокой температуре в присутствии катализаторов (боксит, окиси и гидроокиси бария и стронция, препарированные для предотвращения действия на них пара):

$$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \stackrel{-H_2}{\longrightarrow} \left| \begin{array}{c} CH_2=CH-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \end{array} \right| \stackrel{-H_2}{\longrightarrow} \\ \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 \end{array}$$

Количественное определение. Наиболее быстрым и точным методом является метод, основанный на реакции бутадиена с малеиновым ангидридом.

Хлористый винил (хлористый этилен, или хлорэтен)

$$CH_2 = CH - Cl$$
 Молекулярный вес = 62,5.

Бесцветный газ с приятным эфирным запахом, Легко воспламеняется, с воздухом образует взрывоопасную смесь. Температура плавления —153,7°, температура кипения —13,8°, d^{-72} =0,853, d^{-19} =0,969. Плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях.

Получение возможно путем реакции ацетилена с хлористым водородом

в жидкой фазе, либо контактным методом в газовой фазе:

$$CH$$
 ≡ CH + HCI → CH_2 = $CHCI$ + 26 $\kappa \kappa \alpha n/monb$.

Катализатор содержит безводный хлористый барий или хлористый

висмут.

Качественная реакция. Для установления чистоты мономера определяют его плотность (в жидкой фазе) на весах Мора. Пользуясь дистилляционной колонкой со стеклянными шариками, производят разгонку и строят кривую разгонки.

Винилиденхлорид (хлористый винилиден) • CH₂=CCl₂ Молекулярный вес = 96,95.

Бесцветная жидкость, обладающая слабым характерным запахом. Температура плавления —122,5°; температура кипения 31,8°; n_D^{20} =1,4246; d_4^{20} =1,2129. Пары образуют с воздухом взрывоопасную смесь. Токсичен, как бензол. Температура вспышки —11°. Удельная теплоемкость 0,277 кал/г·град. Теплота испарения 6,603 ккал/моль. Теплота полимеризации 14 ккал/моль. Диэлектрическая постоянная 4,77.

Получение. В промышленности хлористый винилиден получают из трихлорэтана путем отщепления молекулы галогеноводорода в жидкой фазе при действии щелочей или известкового молока и слегка повышенной температуре. Катализатором может служить хлорная медь на пемзе:

$$CI-CH_2-CHCl_2 \xrightarrow{KOH} CH_2=CCl_2 \xleftarrow{90^{\circ}} Cl-CH_2-CHCl_2.$$

Второй способ получения — термическое дегидрогалогенирование в газовой фазе при температуре около 400°.

Качественная реакция. 1—2 мг тонко измельченного материала в 1 мл свежеперегнанного пиридина нагревают. После охлаждения раствора добавляют 0,5 мл насыщенного раствора едкого кали в метаноле и наблюдают скраску. Появляющееся темно-коричневое до черного окрашивание свидетельствует о присутствии хлористого винилидена в полимере.

Количественное определение. Хлористый винилиден определяется по удельному весу, температуре начала и конца кипения (соответственно 28 и 35°) и количеству фракций (в вес. %), отгоняемых в пределах 28—30° (не более 1,5) и 30—35° (не менее 94,5). Нерастворимый остаток —2,5%.

Винилацетат

Молекулярный вес = 86,05. CH2=CHOOCCH3

Винилацетат — бесцветная жидкость. Температура кипения 73°. Тем-

пература плавления —100,2°, n_D^{20} =1,3953; d_4^{20} =0,9342.

В воде растворяется плохо, в органических растворителях хорошо. С водой и некоторыми органическими жидкостями образует тройные смеси. Получение. Получается винилированием уксусной кислоты ацетиленом:

CH₃—COOH + CH
$$\equiv$$
CH $\xrightarrow{40-60^{\circ}}$ CH₃—COO—CH=CH₂

Качественная реакция. Капля анализируемого продукта нагревается в течение 6 мин. с небольшим количеством сублимированного резорцина и 5 каплями концентрированной серной кислоты до 130°. Расплавленную массу подщелачивают едким натром. Присутствие винилацетата проявляет-

ся в фиолетовой окраске.

Содержание винилацетата определяют следующим путем: около 0,5 г испытуемого вещества отвешивают в стаканчик емкостью 25 мл, снабженный притертой пробкой, и приливают 15 мл ксилола. Смесь помещают в полулитровую мерную колбу и доливают водой до метки при встряхивании. Затем отбирают пипеткой 10 мл раствора, помещают его в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой и приливают 20 мл бромной воды, содержащей 16 г брома в 1 л. После 15-минутного стояния закрытой колбы туда приливают 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия и смесь сильно взбалтывают. Через 5 мин. добавляют 3—4 капли 1%-ного раствора крахмала и оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. Na₂S₂O₃. Одновременно проводится контрольный опыт. Процентное содержание винилацетата определяют по формуле

$$x = \frac{(a-b) \cdot F \cdot 0,004 \cdot 500 \cdot 100}{10 \cdot c},$$

где а — количество мл 0,1 н. Na₂S₂O₃, пошедшее на титрование при контрольном опыте;

 $m{b}$ — количество m n того же раствора, пошедшее на титрование ана-

лизируемого раствора;

 ${\it F}$ — коэффициент нормальности 0,1 н. Na₂S₂O₃;

0,004 — количество винилацетата в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. Na₂S₂O₃;

с — навеска винилацетата, г.

6. Анализ перекисных соединений и вспомогательных материалов

При синтезе пленкообразующих всществ большое значение имеют различные соединения, применяемые как катализаторы, инициаторы, ингибиторы, эмульгаторы и т. п.

Наиболее часто для указанных целей применяются: 1) перекись бензоила, 2) неозон Д, 3) поверхностноактивные вещества ОП-7 и ОП-10.

Перекись бензоила

Белый мелкокристаллический порошок с очень слабым запахом. Малорастворима в воде, лучше — в спирте. Растворима в эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле. При нагревании взрывается. Температура плавления 103—106° (с разложением).

Получение. Перекись бензоила получается при действии хлористого

«бензоила на перекись натрия:

$$2C_6H_5COCl + Ne_2O_2 \rightarrow (C_6H_5CO)_2O_2 + 2NaCl.$$

Исходным продуктом при этом является бензойная кислота, получаемая из толуола непосредственным окислением или хлорированием с последуюшим омылением.

Для контроля готовый продукт — перекись бензоила — испытывается на содержание влаги (не более 20—35%), содержание перекиси в сухом продукте (не ниже 96%) и температуру плавления (не ниже 98°).

Качественная реакция. При прибавлении разбавленной H₂SO₄ и KJ и легком подогревании выделяется свободный йод, придающий раствору

бурую окраску.

Определение содержания перекиси бензоила. Навеску сухой измельченной перекиси бензоила 0,2—0,3 г растворяют в 25 мл ацетона. Приливают 15 мл 10%-ного раствора КЈ и выделившийся йод оттитровывают гипосульфитом до исчезновения желтой окраски (без индикатора).

Содержание перекиси бензоила в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0,012104 \cdot 100}{b},$$

a — количество мл 0,1 н. Na₂S₂O₃, пошедшее на титрование; К — коэффициент нормальности 0,1 н. Na₂S₂O₂;

0,012104 — эквивалент перекиси бензоила (для нормального раствора); b — навеска перекиси бензоила, ϵ .

Ацетон используют свежеприготовленный (герегнанный).

Определение влажности. Навеску перекиси бензоила 3-4 г, взятую в бюксе, высушивают в сушильном шкафу при 60° до постоянного веса. Содержание влаги вычисляют по формуле

% влаги
$$=\frac{a\cdot 100}{b}$$
,

где a — потеря в весе перекиси бензоила, ϵ ; b — навеска перекиси бензоила, г.

Гидроперекись изопропилбензола (гидроперекись кумола)

$$CH_3$$
 $C-O-OH$ Молекулярный вес = 152,19.

Прозрачная масляньстая жидкость желтого цвета. Коэффициент рефракции 1,5235. Содержание чистой гидроперекиси — в пределах 85%.

Получение. Изопропилбензол получают алкилированием бензола пропиленом (в качестве катализатора применяют безводный AlCla, H2SO4, Н₈РО₄ и др.)

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|}\hline & CH_3 & CH_3 \\ + CH_2 = CH - CH_3 & \hline \\ & CH_3 &$$

изопропилбензол

и затем окисляют в гидроперекись кислородом воздуха в присутствии катализаторов (CaCO₃, соли Fe, Co, Ni).

Для контроля готовый продукт проверяют по цвету, коэффициенту рефракции (не ниже 1,5235), содержанию гидроперекиси (не ниже 85%).

Определение процентного содержания гидроперекиси проводят йодометрическим методом, который основан на восстановлении гидроперекиси изопропилбензола йодистым калием и на количественном определении расхола последнего, согласно уравнениям:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{--C--O--OH} + 2\text{KJ} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \\ \mid \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

$$CH_3$$

 $\rightarrow C_6H_5$ — C — $OH + J_2 + H_2O + 2CH_3COOH$
 CH_3

$$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ}.$$

Неозон. Д (N-фенил-β-нафтиламин)

$$ho NHC_6H_5$$
 Молекулярный вес = 219,1.

Тонкодисперсный порошок от светло-серого до светло-коричневого цвета. Температура плавления 104°.

Получение. Неозон Д получают взаимодействием анилина и β-нафтола.

Неозон применяется в виде антиоксиданта.

При контроле продукт испытывается на содержание β-нафтола (не более 0,6%), анилина (отсутствие), влажность (не более 0,3%), зольность (не более 0.4%), температуру плавления (не ниже 104°), дисперсность (остаток после просева на сите с 1600 отверстиями на 1 cm^2 — не более 0,3%).

Определение содержания β-нафтола. Навеску неозона около 10 г, взятую с точностью до 0,01 г, помещают в стакан емкостью 250 мл, приливают 100 мл 2.5%-ного раствора едкого натра и нагревают при помешивании в течение 30 мин. на водяной бане. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают 200—300 мл горячей воды. Фильтрат и промывные воды переводят в толстостенный стакан емкостью 1000 мл. Охлаждают, нейтрализуют уксусной кислотой до слабокислой реакции, прибавляют 30 мл раствора кальцинированной соды (10 г в 100 чл воды) и при температуре не выше 3° смешивают с 0,1 н. раствором солянокислого бензолдиазония.

Раствор испытывают на фильтровальной бумаге с индикаторами: Ашкислотой (1%-ный раствор кислоты в 5%-ном растворе соды) и бензолдиазонием. Выдержка для первого и второго индикаторов 3—5 мин. Среднее из двух показаний расхода 0,1 н. раствора солянокислого бензолдиазония с первым и вторым индикаторами считается за истинный расход соли диазония. Содержание β-нафтола в процентах определяют по формуле

$$x = \frac{1,44 \cdot b \cdot 100}{a},$$

тле a — навеска неозона, ε ;

b — расход 0,1 н. раствора бензолдиазония, мл.

Определение анилина. Около 10 г неозона взбалтывают с 30 мл воды, нагревают на водяной бане до 60° и отфильтровывают. К 5 мл фильтрата прибавляют 7 мл насыщенного раствора хлорной извести. В случае присут-

ствия анилина фильтрат окрашивается в фиолетовый цвет.

Определение содержания нерастворимых веществ. Навеску неозона около 5 г сжигают в платиновом тигле. После озоления содержимое тигля обрабатывают 10 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты (уд. вес 1,89) и упаривают досуха на водяной бане. Обработку соляной кислотой повторяют 2—3 раза. К остатку добавляют 0,5 мл соляной кислоты и 10—15 мл воды, хорошо перемешивают стеклянной палочкой и фильтруют через фильтрстакан № 2.

Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора и сушат при 105—110° до постоянного веса.

Поверхностноактивные вещества ОП-7 и ОП-10

O—
$$(CH_2-CH_2O)_n$$
— CH_2CH_2OH ;
O— $(CH_2-CH_2O)_n$ — CH_2CH_2OH

где *R* — алкильный остаток, содержащий 9—10 атомов углерода;

n=6-7 (в среднем) для вещества ОП-7;

n=10 (в среднем) для вещества ОП-10.

По внешнему виду это маслообразные жидкости или пасты от светложелтого до светло-коричневого цвета.

рН водного раствора концентрации 10 г/л равен 6—8. Поверхностное натяжение (в дин/см) водного раствора с содержанием поверхностноактивного вещества 5 г/л для ОП-7=35; для ОП-10=37.

Получение. Вещества ОП-7 и ОП-10 получаются при обработке моно- и

диалкилфенолов окисью этилена.

Для контроля продукт проверяют по величине рН раствора, поверхностному натяжению водного раствора, содержанию влаги.

Количественное определение. рН раствора определяется при помощи потенциометра или сравнением окраски испытуемого раствора со шкалой цветности универсального индикатора.

Поверхностное натяжение определяется при помощи сталагмометра

согласно методике ГОСТа.

7. Анализ смол

В лакокрасочной промышленности наряду с синтетическими полиме-

рами используется ряд смол природного происхождения.

Из числа природных смол наибольшее значение имеют канифоль и шеллак, причем канифоль, как правило, подвергается дополнительной переработке. Однако эти виды смол все больше вытесняются синтетическими. Основные свойства природных смол приведены в табл. 3.

Битуминозные материалы делят на 1) битумы, 2) пиробитумы, 3) дегти,

В лакокрасочной промышленности используются главным образом две: первые группы.

Битумы

Испытываются на пенетрацию, вязкость, фракционный состав, температуру размягчения, растворимость, потерю в весе, содержание воднорастворимых соединений, кислот, щелочей, время разложения остатка, зольность.

Определение состава битумов. Точную навеску смолы 2-3 г экстрагируют в аппарате Сокслета бензолом. Из раствора отгоняют максимальное количество бензола (до объема 5—10 мл) и остаток переносят в большую коническую колбу. Если количество бензола превысит 10 мл, его избыток OTFOHRIOT.

В охлажденный раствор вводят 40-кратное количество петролейного эфира (уд. вес 0,642). При этом выделяется черно-бурый осадок асфальтенов. Содержимому колбы дают отстояться сутки, после чего фильтруют через взвешенный фильтр. Осадок на фильтре промывают небольшим количеством петролейного эфира. Фильтр с осадком переносят в бюкс и просушивают 5—20 мин. при 60°, а затем до постоянного веса при 95—100°.

Таблица 3-

Основные свойства природных смол

Смолы	Кис- лотное число	Число омыле- ния	Эфир- ное масло	Йодное число	Темпера- тура плавле- иия, °С	Удельный вес при 15°	Коэффи- циент рефракцив»
Даммар Канифоль:	20—55	30-60	9—17	5070	75—10 0	1,031—1,05	1,540
а) живичная б) экстрак-	159—171	169—1 79	_	172— <u>2</u> 04	65 —76	_	<u> </u>
ционная	149—155	158165	<u>ــــ</u>	144-170	54 6 1		
Янтарь	1497	87-140	_		352-384	1,05-1,096	1,532
Мастикс	5075	70-85	25-40	60-130	95120	1,04-1,07	1,5039
Шеллак	44—67	145—213	135—1 9 0	5—25	110-120	1,14-1,036	1,55 1,548

Количество асфальтенов вычисляют в процентах к исходной навеске. Раствор масел и смол (в петролейном эфире) отгоняют на водяной бане до минимального объема. Остаток переносят во взвешенную фарфоровуючашку и окончательно выпаривают на водяной бане до исчезновения запаха:

растворителей. Далее продукт высушивают при 60-70° до постоянного

веса и определяют весовое количество его.

Для разделения компонентов в ту же чашку вносят 5—7 мл бензола, растворяют масла и смолы, всыпают 10-кратное количество адсорбента (асканит и т. д.), после чего содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Затем бензол при перемешивании осторожно выпаривают до сухой массы, после чего в патрон из фильтровальной бумаги берут точную навеску полученной смеси. Патрон помещают в аппарат Сокслета, и масла экстрагируют петролейным эфиром. Цвет экстракта должен быть светло-желтым.

Из раствора масел на водяной бане целиком отгоняют петролейный эфир. Масла просушивают при 60—70° и определяют их количество, которое вычисляют в процентах к исходной навеске битума. Затем в тот же аппарат Сокслета заливают бензол для экстракции смол. Экстракцию прекращают, когда раствор в сифонной части аппарата станет бесцветным. Пальнейшее определение смол ведут так же, как и определение масел.

Остаршаяся в начале анализа в патроне твердая часть, которая содержит карбены, карбоиды и минеральные примеси, экстрагируется хлороформом. При этом в раствор переходят карбены. Из раствора карбенов отгоняют растворитель и количество их определяют взвешиванием.

Количество карбоидов определяют по разности из общего веса: (пат-

рон + минеральная часть) — (зола).

Определение соединяемости асфальта с маслом. В три фарфоровых стакана емкостью по 250 мл берут 3 навески:

5 г а фальта и 5 г льняного сырого масла (или слабополимеризо-

5 г а фальта и 10 г льняного сырого масла (или слабополимеризо-

10 г а фальта и 5 г льняного сырого масла (или слабополимеризованного)

Нагревают каждый стакан 15 мин. на асбестовой сетке до 280° и выдерживают при этой температуре 5 мин. Затем охлаждают до 170—175° и отдельными порциями при хорошем перемешивании добавляют 200 г скипидара. Раствор оставляют стоять до следующего дня. Затем его отфильтровывают через воронку Бюхнера (со взвешенным фильтром) и осадок переносят на фильтр по возможности количественно. Осадок промывают на фильтре небольшим количеством скипидара до получения бесцветного фильтрата, после. чего промывают петролейным эфиром, удаляя скипидар. Затем фильтр с осадком переносят в бюкс и высушивают до постоянного веса при-95—100° (вычитая вес фильтра).

Количество соединившегося с маслом битума в процентах определяют по формуле

$$P = \frac{(b-a)\cdot 100}{b},$$

где b — навеска битума, ϵ ;

а — количество несоединившегося с маслом битума, г.

Эфиры целлюлозы

В лакокрасочной промышленности целлюлоза применяется в видесложных или простых эфиров. Для переработки целлюлоза используется в виде волокон хлопка или древесины.

Наибольшее применение находят следующие эфиры целлюлозы.

а. Нитроцеллюлоза — эфир азотной кислоты. Получается путем обработки целлюлозы смесью азотной и серной кислот:

$$[C_6H_8O_3(OH)_2]_n + 2nHNO_3 \rightarrow [(C_6H_8O_3)-ONO_2]_n + 2nH_2O.$$

б. Анетилиеллюлоза получается в результате ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии уксусной кислоты и катализаторов (Н-SO4 и др.):

$$(C_6H_{10}O_5)_n + 3 n(CH_3CO)_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(OOC-CH_3)_3]_n + 3 n CH_3COOH.$$

в. Бензилцеллюлоза получается действием хлористого бензила на целлюлозу в присутствии шелочи.

Эфироцеллюлозные лаки распространены благодаря быстроте высы-

хания.

Нитроцеллюлоза обычно растворима во многих органических растворителях при концентрации 10-25%, но дает весьма тонкие слои пленки и горюча. Ацетилцеллюлоза нерастворима в неполярных алифатических и ароматических растворителях, но водостойкость и негорючесть ее выше, чем у нитроцеллюлозы. Удельный вес ацетилцеллюлозы 1,29—1,42, температура размягчения 210—270°.

Коллоксилин лаковый

Коллоксилин лаковый представляет собой азотнокислый эфир целлю-

лозы. В зависимости от вязкости двухпроцентных ацетоновых растворов коллоксилин подразделяют на марки:

Таблица 4

Характеристика коллоксилниа различимх марок

Марки коллоксилина	Содержание N в %	Относительная вяз- кость Э в условных градусах
ЛМ — лакомастичный	10,82—12,39 11,89—12,26 11,89—12,26 11,89—12,26 11,89—12,26 11,89—12,26	1,3 -3,0 1,9 -2,2 1,31-1,89 1,11-1,30 1,03-1,10 0,98-1,02

Контролируемый коллоксилин испытывают на содержание азота, растворимость в этиловом спирте, вязкость, стойкость, влажность, содержание золы по методам ГОСТа.

Определение стабильности эфиров целлюлозы. Стабильностью называется способность эфира целлюлозы к длительному хранению без разложения.

Стабильность нитроцеллюлозы. Действие на нитроцеллюлозу повышенных температур характеризует ее стабильность. Последняя определяется пробой Вьеля.

2,5 г сухого коллоксилина отвешивают в стеклянный цилиндр, на дно которого укладывают кольцом лакмусовую бумагу. Коллоксилин утрамбовывают стеклянной палочкой, цилиндр герметически закрывают и помещают в термостат д'Арсонваля. В другое гнездо термостата вставляют цилиндр без коллоксилина с термометром. Температура в термостате поддерживается 106,5°. После загрузки цилиндров в термостат приводят в движение этажерку, медленно вращая ее в течение всего опыта.

Изменение цвета лакмусовой бумаги наблюдают через окно в термостате, отмечая время появления фиолетовой, розовой и красной окраски, а также время появления бурых паров окислов азота. Стабильность выражают числом часов, прошедших от начала испытания в термостате до появления красного окрашивания лакмусовой бумаги. Лаковый коллоксилин полжен обладать стабильностью не менее 6 час.

Стабильность ацетилцеллюлозы. Тонко измельченную сухую ацетилцеллюлозу насыпают слоем высотой около 2,5 см в пробирку высотой 18 см и диаметром 1,3 см. Пробирку помещают на масляную баню. нагретую до 180°, и при энергичном помещивании повыщают температуру бани на 2° в мин. В параллельном опыте испытывают такое же количество материала, промытого очищенной дистиллированной водой и затем высущенного. Температуру, при которой происходит отчетливое окращивание образца, принимают за температуру разложения ацетилцеллюлозы. Она должна быть не ниже 200°.

Проба Вьеля может быть применена и в случае ацетилцеллюлозы.

Определение наполняемости нитроцеллюлозы. Наполняемостью (числом разбавления) называют способность нитроцеллюлозы к разбавлению. 2 г нитроцеллюлозы разбавляют в 20 мл ацетона. Из бюретки при постоянном размешивании раствора небольшими порциями приливают разбавитель (бензол. толуол, ксилол, бензин).

О способности к разбавлению судят по количеству разбавителя, после прибавления которого появляется осадок, не исчезающий при взбалтывании или размешивании. Результат выражают количеством миллилитров разбавителя, прибавленным к каждому миллилитру ацетона.

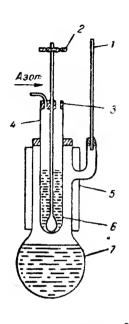
8. Методы определения функциональных и концевых групп

Рядом исследователей было доказано, что реакционноспособность таких функциональных групп, как карбоксильные или аминные, не зависит от молекулярного веса полимера, в состав которого они входят. Это относится прежде всего к поликонденсационным полимерам. Поэтому можно ожидать, что обычные методы анализа функциональных групп применимы и для определения этих групп, когда они являются концевыми. Все же при выборе метода анализа концевых групп следует учитывать, что эти группы соединены с цепными молекулами, а это обусловливает ряд ограничений. В частности, при анализе пригодны лишь те растворители, которые растворяют полимер, т. е. исключается возможность работы с водными растворами. Кроме того, избранный растворитель при растворении полимера не должен взаимодействовать с ним, так как это может препятствовать получению надежных результатов. Поэтому при аналитических работах с полимерами большое значение приобретают методы титрования в неводных растворах.

Слабоосновные группы титруют чаще всего в слабокислотных органических растворителях, таких как фенолы или ледяная уксусная кислота, используя для титрования сильную кислоту. Слабокислотные группы лучше всего титровать сильной щелочью в спиртах или слабоосновных растворителях, например в диметилформамиде. Титрование в неводных растворах можно осуществлять потенциометрически, кондуктометрически или применяя кислотноосновной индикатор. Нередко изменение цвета индикатора в воде и органических растворителях неодинаково, поэтому при выборе индикатора с целью убедиться в том, что он указывает истинную точку эквивалентности, необходимо сравнить результаты титрования с индика-

тором и кривой потенциометрического титрования.

К аналитическим методам, важным для определения некоторых концевых групп, относится колориметрия и инфракрасная спектроскопия. Концевые аминогруппы некоторых полиамидов реагируют с динитрофторбензолом с образованием окрашенных производных динитробензола. Окрашивание можно определять колориметрически. Гидроксильные и карбоксильные концевые группы полиэтилентерефталата можно определять



. Рис. 10. Сосуд для растворения при определении карбоксильных концевых групп:

1—холодильник с воздушным охлаждением, 2— лопастной ротор, 3— отверстие для бюретки н для выхода азота, 4— сосуд для растворения, 5— теплоизоляция, 6— раствор полимера, 7— декалин

по поглощению этими группами инфракрасного излучения, если предварительно провести калибрование специальным методом с применением дейтерирования. Если полимерная цепь оканчивается мономерным звеном, не имеющим функциональных групп, которые можно определять непосредственно, то применяют другие способы. Типичным примером служат ацетильные концевые группы, которые вводят иногда в полиамиды при синтезе для стабилизации молекулярного веса. Эти группы определяют, полностью гидролизуя полимер до образования мономера, затем титрованием определяют уксусную кислоту. Следует постоянно помнить о трудностях и ограничениях, встречающихся при исследовании полимеров. Низкая концентрация концевых групп даже в поликонденсационных полимерах требует применения микрохимических методов анализа. По этой же причине присутствие малых количеств примесей в растворителе или полимере может стать источником ошибок. Другим источником ошибок могут быть побочные реакции, в результате которых образуются нелинейные молекулы или концевые группы, не являющиеся функциокальными.

Подготовка образцов для анализа. Образцы, подлежащие исследованию, следует высушить и освободить от сорбированных органических жидкостей. В большинстве случаев это достигается сушкой в вакууме до постоянного веса.

Из образца необходимо удалить примеси, которые могут быть помехой при выполнении анализа. Такая очистка достигается экстрагированием соответствующим растворителем в приборе Сокслета или переосаждением полимера из его раствора.

Определение карбоксильных концевых групп в полиамидах. Этот метод, предложенный Тэйлором, основан на титровании щелочного полиамида, растворенного в соответствующем спирте. Такие полиамиды, как найлон 6—6 или найлон 6—10, растворимы только в горячем бензиловом спирте. Сополимерные полиамиды растворимы в этаноле. Сосуд для растворения показан на рис. 10. В пробирку с мешалкой и выводной трубкой помещают навеску около 4 г очищенного полимера, 80 мл бензилового спирта и 0,3 мл 1%-ного раствора фенолфталеина. После закрывания пробирки пробкой из нее вытесняют воздух умеренным током азота. Затем пробирку помещают в паровую рубашку, нагретую предварительно до необходимой температуры, где выдерживают в течение 20 мин. до полного растворения полимера. Для титрования пробирку вынимают из паровой рубашки и закрывают пробкой. Кончик микробюретки вводят сквозь трубку для вывода азота и пускают мешалку. Эти операции следует проводить быстро и так же быстро титромешалку. Эти операции следует проводить быстро и так же быстро титро-

вать раствор 0,1 н. раствором гидроперекиси калия в гликоле до появления vстойчивой слабо-розовой окраски.

Определение изоцианатного числа. Изоцианатное число характеризуется содержанием групп —N=C=O. Для его определения применяют как весовой, так и объемный метод. Весовой метод основан на взаимодействии изоцианатов с анилином с образованием труднорастворимого осадка производного дифенилмочевины. Объемный метод основан на взаимодействии изоцианата с диалкиламином:

$$R \longrightarrow NH + R-N = C = O \rightarrow R \longrightarrow N-CO-NHR$$

Реакция протекает количественно и с большой скоростью. Объемный метод состоит в том, что две навески полимера (0,5—1 г) растворяют в двух колбах с притертыми пробками в сухом хлорбензоле и добавляют по 20 мл 0,2 н. водного раствора диэтиламина. Смеси взбалтывают и через 30 мин. добавляют в колбы по 100 мл изопропилового спирта, после чего оттитровывают избыток диэтиламина 0,1 н. HCl в присутствии бромфенолового синего (индикатора) до появления желто-зеленой окраски.

Расчет изоцианатного числа (и.ч.) ведут по формуле

$$\mathbf{u.} \ \mathbf{u.} = \frac{(a-b) \cdot d \cdot K \cdot 1000}{g},$$

где *а* — количество 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;

 в — количество 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;

d — количество изоцианатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. HCl, e;

K — поправка к титру раствора HCl;

g — навеска вещества, г.

Определение эпоксидного числа. Определение числа эпоксидных групп основывается на способности каждой эпоксидной группы связывать одну молекулу соляной кислоты.

После растворения пробы исследуемой смолы в подходящем растворителе и прибавлении смеси соляной кислоты с растворителем определяют количество связанной кислоты, что позволяет установить число эпоксидных групп, содержащихся в определенном весовом количестве смолы. При расчете следует учитывать свободную кислоту или свободное основание, которое может присутствовать в пробе.

Для определения эпоксидного числа около 0,5 г испытуемой смолы растворяют в 20 мл соляно-пиридинового раствора (1 л пиридина* в смеси с 16 мл концентрированной HCl) и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. Избыточную HCl оттитровывают 0,5 н. КОН. Параллельно ставят контрольный опыт. Расчет производится по формуле

$$\frac{(a-b)\cdot K\cdot 0,028\cdot 100}{g},$$

где a — количество КОН в mл, пошедшее на титрование кислоты в контрольном опыте;

b — количество КОН в мл, пошедшее на титрование навески;

K — поправка на титр;

^{*} Пиридин используется после отгонки от воды.

 φ — навеска смолы, ε .

Определение эпоксидного числа можно вести также в растворе ацетона. Пля этого навеску смолы 0,2-0,4 г растворяют в 75 мл ацетона (предварительно очищенного от примесей альдегидов и кетонов путем перегонки его с кристаллическим перманганатом и содой).

Для определения берутся две пробы со смолой и третья контрольная.

К навескам, растворенным в ацетоне и в контрольной пробе, добавляется по $20~cm^3$ водного раствора 0.5 н. HCl. Смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение часа. Затем содержимое колбы титруют 0,5 н. водным раствором КОН в присутствии индикатора фенолфта-

леина.

Фотоколориметрический метод определения свободного дифенилолпропана в эпоксидных смолах. Навеску измельченной эпоксидной смолы 1,1000—0,1500 ε растворяют на холоду в стакане емкостью 30—50 $\mathit{мл}$ в 5 мл смеси растворителей — этилцеллозольва и толуола (6:4) — и переливают в капельную воронку емкостью 25—30 мл. Стакан смывают 1—2 мл смеси растворителей также в капельную воронку и вливают в нее 2 мл 10%-ного водного раствора NaOH (химически чистого). Воронку закрывают пробкой, содержимое взбалтывают 2—3 мин. и дают отстояться нижнему водному слою. После отстаивания прозрачный нижний слой осторожно сливают в стакан емкостью 25—30 мл. Для нейтрализации щелочи приливают 0,5 мл концентрированной НСІ и 10 мл воды для осаждения смолы, попавшей в щелочную вытяжку вследствие частичного растворения низкомолекулярных фракций эпоксидной смолы. Осевшую смолу отфильтровывают через плотный фильтр и промывают несколько раз водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Затем добавляют 5 мл 15%-ного раствора углекислого натрия и 10 мл свежеприготовленного диазопаранитроанилина. К раствору паранитроанилина (0,69 г растворяют в 65 мл 1 н. НСІ при нагревании и доводят до 1 л водой) прибавляют по каплям 2%-ный раствор азотистокислого натрия до прекращения изменения окраски. При наличии дифенилолпропана возникает красновато-оранжевая окраска. Оптическую плотность ее измеряют в фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 20 мм. Количество определяют по калибровочной кривой. Содержание дифенилолпропана (ДФП) рассчитывается по формуле

% ДФП=
$$\frac{a\cdot 100}{b}$$
,

где а — количество дифенилолпропана, соответствующее найденной оптической плотности по калибровочной кривой, ма;

b — навеска, мг.

9. Анализ растворителей

Растворители в лакокрасочной промышленности — это летучие жидкости, способные растворять пленкообразователи и улетучиваться в процессе образования пленки. Жидкости, самостоятельно не растворяющие пленкообразователь, но пригодные для разбавления готовых растворов, называют разбавителями или разжижителями.

В число растворителей и разбавителей входят нефтяные и ароматические углеводороды, терпены, хлорпроизводные углеводородов, спирты,

эфиры, кетоны.

Свойства наиболее употребляемых растворителей приведены в табл. 5.

Основные свойства наиболее употребляемых растворителей

Растворители	Формула	Удельный вес	Темпера- тура кипения (760 мм), °С	Показатель преломления	Темпера- тура вспышки, °С
Бензол	C ₆ H ₆ C ₆ H ₅ CH ₃ C ₆ H ₄ (CH ₉) ₂ C ₁₀ H ₁₂ C ₁₀ H ₁₈	0,8736 (20°) 0,8645 (20°) 0,8633 (20°) 0,8642 (20°) 0,8612 (20°) 0,975 (15°) 0,900—0,915 (15°) 0,856—0,872		1,5070 (15°)	—8 Около 5 Около 12 Около 78 Около 60 Около 30
Четыреххлористый углерод	C ₅ H ₁ OH CH ₃ COOCH ₈ CH ₃ COOC ₂ H ₅ CH ₃ COOC ₅ H ₁₁ CH ₃ COCH ₉ CH ₃ COC ₂ H ₅ C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ CS ₂ ClH ₂ C ₂ H ₂ Cl C ₃ H ₆ O ₂	(20°) 1,6011 (15°) 1,471 (15°) 1,628 (15°) 1,5264 (0°) 1,1066 (20°) 0,7984 (15°) 0,7936 (15°) 0,8195 (0°) 0,8195 (0°) 0,8104 (20°) 0,9550 (15°) 0,8981 (15°) 0,8745 (18°) 0,7919 (20°) 0,8120 (13°) 0,7191 0,12634 1,2529 (20°) 1,053—1,050		1,4607 — 1,5015 1,4467 1,5268 1,3326 1,3623 1,3858 1,3813 1,3959 1,4078 1,3610 1,3726 1,4038 1,3589 1,3805 1,3566 1,6204 1,4443 1,3910— —1,4000	—————————————————————————————————————
Этилцеллозольв Циклогексанон	$\mathrm{CH_2OHCH_2OC_2H_5'} \ \mathrm{C_6H_{10}O}$	0,9 297 0,951	134,8 155,7	1,40751 1,4520 (15°)	44,4 47,0

Следует отметить, что практически для растворения и разбавления лакокрасочных материалов применяют смеси компонентов (табл. 6).

Методические указания

В главе II охарактеризованы исходные химические продукты (мономеры), используемые в главах III, IV. Кроме того, дана характеристика мономеров, широко применяемых в органическом высокополимерном синтезе. Для каждого мономера приведены основные физико-химичсские свойства, способы получения и основные реакции качественного и количественного анализа. Сбщие сеойства мономеров изучаются студентами в курсе органической химии. В данном практикуме основное внимание должно быть обрашено на изучение качественных и количественных реакций мономеров, позесляющих обнаружить и определить ксличественно мономер в монсмере, мономер в пелимере, мономер в смеси с другими органическими веществами. Особое внимание должно быть обращено на изучение мономеров, получаемых из продуктов нефтехимического крекинга (этилен, пропилен и др.), позволяющих получать новые высокополимеры.

Таблица 6

Состав растиорителей, разбавителей и разжижителей

Р аствори те лн		Состав в %	Летучесть	Назначение для лако- красочных материалов
Бензин (уайт-с	пи-	Узкая высококипящая фракция бензина прямой гонки	От 3 до 4,5 (по кси- лолу)	Растворитель масля- ных, масляно-смоляных, битумных и этинолевых
Бензин				ркасок Растворитель масляных, масляно-смоляных
Скипндар		Продукты переработ- ки живицы из смолис- тых выделений сосно- вых пород		красок Растворитель глифта- левых, пентафталевых, 100%-ных масляных, масляно-смоляных, би- тумных, водоэмульсион- ных красок
Сольвент каме угольный	енно-	Смесь ароматических углеводородов беизоль- ного ряда	2 (по кси- лолу)	**
Растворитель Р	-4	Бутилацетат 12 Ацетон 26 Толуол 62	5—15 (по этиловому эфиру)	Растворитель смол пер- хлорвиниловых и смол на основе сополимера хлор- винила и винилиден хло- рида
/ Растворитель 6	546	Бутилацетат или амилацетат 10 Этилцеллозольв 8 Ацетон 7 Спирт бутиловый 15 Спирт этиловый 10	8—16 (по этиловому эфиру)	Растворитель нитроцеллюлозных, нитроглифталевых, эпоксидных, нитроэпоксидных, нитроэпоксидных красок
» 6	647	Толуол 50 Бутилацетат или ами- лацетат 29,8 Этилацетат 21,2 Спирт бутиловый 7,7	8—12 (по этиловому эфиру)	Раство ритель нитроцел · люлозных, бутилметакри латных и меламино-фор мальдегидных красок
» (648	Толуол 41,3 Бутилацетат 50 Спирт этиловый 10 Спирт бутиловый 20	11—18 (по этиловому эфиру)	люлозных, нитроэпоксид ных и меламино-формаль
» (649	Толуол 20 Этилцеллозольв 30 Спирт бутиловый 20	_	дегидных красок Растворитель нитро глифталевых эмалей (кис
» .	650 ,	Ксилол 50 Этилцеллозольв 20 Спирт бутиловый 30	_	тевые) Растворитель нитро целлюлозных кистевы
. »	6 51	Ксилол 50 Уайт-спирит 90 Спирт бутиловый 10		автоэмалей Растворитель синтети ческих эмалей для авто
» I	PC-1	Бутилацетат 30 Толуол 60 Ксилол 10	1	Растворитель перхлог виниловых, бутилмета крилатных и меламино формальдегидных смол
» 1	PC -2	Уайт-спирит 70 Ксилол 30		Растворитель пентафта левых эмалей для наруж
»]	РМЛ	Спирт бутиловый 10 Спирт этиловый 64 Этилцеллозольв 16		Растворитель нитро целлюлозных лаков дл мебели
. .	РДВ	Толуол 10 Бутилацетат или амил ацетат 18 Этилацетат 9	-	Разбавитель нитроцел люлозных лаков и эмале
		Ацетон 3		

Растворнтеля	Состав в %	Летучесть	Назначение для лако- красочных материалов
	Спирт бутиловый 10		`
	Спирт этиловый 10 Толуол 50		
Растворитель Р-Э	Этилацетат 10		Prompo pymo sy
a de le parecia i d	Ацетон 10		Растворитель этилцел-
	Спирт этиловый 20		люлозных лаков и эмалей
,	Толуол 60		
» P-7	Спирт этиловый 50		Растворитель крезоло-
,	Циклогексанон 50		формальдегидных и поли-
			винилбутиральных лаков
» P-40	Ацетон 20	_	Растворитель эпоксид-
*	Этилцеллозольв 30		ных шпатлевок
	Толуол 50		
» Р <u>К</u> Б-1	Ксилол 50	_	Растворитель мелами-
	Спирт бутиловый 50		но- и мочевино- формаль-
DVE	77		дегидных эмалей и лаков
» РКБ-2	Ксилол 5		Растворнтель мочевино-
» KP-36	Спирт бутиловый 95		формальдегидного лака
» KP-30	Бутилацетат 20		Растворитель нит роцел-
	Спирт бутиловый 80		люлозных эмалей для ко-
Разжижитель Р-5	Бутилацетат 30		жи
LOMINATORD 1 0	Ацетон 30		Разжижитель перхлор-
î l	Ксилол 40	•	виниловых, бутилмета-
	KCHHOH 40		крилатных и полисти-
» P-6	Бутилацетат 15		рольных лаков и эмалей
	Спирт этиловый	-	Разжижитель меламино-
1	ректификат 30		формальдегидных резило-
	Спирт бутиловый 15		ральных смол
	Бензол 40		Paribility Cinosi
» РВЛ°	Этилцеллозольв 50		Разжижитель вини-
	Хлорбензол 50		флексового лака ВЛ-7
» ДМЗ-Р	Бутилацетат или амил-		Разжижитель перхлор-
•	ацетат 39		виниловых эмалей ДМ-3
	Этилацетат . 16		
1	Ацетон 15		
7.00	Толуол 30		
» P-60	Спирт этиловый	_	Разжижитель крезоло-
	технический 70		формальдегидно-поливи-
	Этилцеллозольв 30		нилбутиральной смолы

Свойства мономеров следует изучать путем самостоятельного проведения количественных реакций современными физико-химическими методами (хроматография, инфракрасная спектроскопия и др.).

Несмотря на большое количество охарактеризованных мономеров,

все они разбиты на 8 групп по химическим признакам.

Каждый студент должен провести полный анализ минимум одного-двух мономеров по каждой группе. Конкретное указание о типах мономеров, подлежащих анализу, студент получает от преподавателя, ведущего практикум. Преподаватель при выборе заданий учитывает имеющееся в лаборатории сырье, необходимое студенту при выполнении конкретных задач практикума по главам III и IV.

ЛИТЕРАТУРА

Ванулик П. Химия мономеров, т. 1, пер. с чешского. ИЛ, 1960, стр. 17—162; 198—342; 390—472. Каррер П. Курс органической химии. Госхимиздат, 1960, стр. 25-59; 96105; 107-141; 198; 225; 238-260; 283-290; 299-312; 334-348; 400-406; 475-

Баур К. Анализ органических соединений. ИЛ, 1953, стр. 27—32; 41—45; 56—103; 107—114; 170—189; 201—208; 212—246; 284—288; 339; 360—375.

Сборник химических реактивов и препаратов. Госхимиздат, 1953, стр. 183-580. Бобринский Б. Количественный анализ органических соединений. Гос-

жимиздат, 1961, стр. 151—186. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных

соединений. Госхимиздат, 1962, стр. 12-98.

ГЛАВА III

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАКОКРАСОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В данной главе рассмотрены способы получения различных полимерных соединений, используемых для изготовления лакокрасочных материалов. В настоящее время высокомолекулярные соединения получаются следующими основными способами: цепная полимеризация, ступенчатая полимеризация и поликонденсация. Разделение всех многочисленных реакций синтеза высокомолекулярных соединений на указанные три типа основано на различии элементарных актов, ведущих к образованию макромолекул из молекул мономеров, и, следовательно, на различиях в механизме реакций. Из новых путей синтеза полимеров, предложенных в последние годы, заслуживают внимания следующие: совершенствование цепных радикальных процессов (реакции теломеризации, стереоспецифическая полимеризация), получение привитых и блок-сополомеров, поликонденсация на границе раздела фаз. Независимо от способа, синтез высокомолекулярного соединения возможен в том случае, если молекула исходного вещества (мономера) может взаимодействовать по крайней мере с двумя другими молекулами, т. е. если исходное вещество (мономер) не менее чем бифункционально. Функциональность вещества определяется числом функцио-

жащихся в одной молекуле. Например, ацетальдегид СН

сится к монофункциональным соединениям, этиленгликоль НО--СН2---СH₂OH к бифункциональным, а глицерин НО-СH₂-СH-СH₂OH к

трифункциональным.

Функциональность вещества может определяться также двойными или тройными связями в его молекулах.

OH

Кроме того, она зависит от характера реакции и условий ее проведения. Если при взаимодействии двух молекул монофункционального соединения $A \longrightarrow A \longrightarrow A \longrightarrow A$ образуется соединение, не имеющее реакционноспособных групп и поэтому не способное к дальнейшему взаимодействию, то при взаимодействии бифункциональных соединений образуются вещества, имеющие ту же функциональность, что и исходные соединения. Например, при взаимодействии дикарбоновых кислот с гликолями образуется эфир, содержащий две функциональные группы:

$$HOOC-R-COOH + HO-R'-OH \rightarrow HOOC-R-COOR'-OH+H_2O.$$

Образовавшийся эфир снова может вступать во взаимодействие и с кислотой, и с гликолем:

$$HOOC-R-COOR'-OH + HOOC-R-COOH \rightarrow HOOC-R-COOR'-OOC-R-COOH + H2O$$

Для получения высокомолекулярных веществ исходят из низкомолекулярных или полимерных соединений. В качестве низкомолекулярных веществ используют ненасыщенные соединения: моноолефины, диеновые соединения, а также полифункциональные соединения, которые могут быть насыщенными и непредельными. Процесс образования полимера, в котором участвует один мономер, называют гомополимеризацией или гомополиконденсацией. Если высокомолекулярное соединение синтезируется из двух или большего числа различных мономеров (полифункциональных или ненасыщенных соединений), то такой процесс называют сополимеризацией. Получить полимеры можно также путем химических превращений природных или синтетических полимерных материалов: растительных масел, целлюлозы, натурального каучука, поливинилхлорида и др.

Синтез полимеров методом полимеризации. Процесс получения полимеров из мономеров; не сопровождающийся выделением побочных продуктов реакции, называется полимеризацией. Реакция полимеризации имеет различные разновидности: цепная полимеризация, ступенчатая полимеризация и др. Цепная полимеризация—один из наиболее широко распростра-

ненных методов синтеза высокомолекулярных соединений.

Радикальная полимеризация является в настоящее время основным способом получения важнейших полимеров. И радикальная полимеризация, и ступенчатая относятся к одному и тому же классу процессов, протекающих по типу цепных реакций. Напомним, что цепными реакциями называют такие процессы, при которых энергия, освободившаяся в результате завершения одного акта присоединения, не рассеивается в окружающую среду, а передается другой молекуле и возбуждает новый акт присоединения. Цепная полимеризация формально заключается в разрыве двойной связи и образовании из молекул мономера линейной макромолекулы полимера:

$$n \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{-CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$$

Процесс цепной полимеризации не является равновесной реакцией между мономером и полимером различной степени полимеризации. Это простейший самопроизвольно экзотермический процесс. При полимеризации не весь исходный мономер превращается в растущие цепи полимера; часть мономера, превратившаяся в полимер, образует макромолекулы, не способные к дальнейшему росту. Таким образом, происходит не постепенный рост цепей, а одновременное увеличение числа макромолекул с одина-

ковой средней степенью полимеризации в результате уменьшения числа молекул мономера.

Реакция ступенчатой полимеризации может быть показана на примере синтеза полимеров на основе изоцианатов и образования эпоксидных смол.

Изоцианат реагирует с соединениями, содержащими подвижной атом водорода (спирты, амины и т. д.), причем происходит миграция атома водорода к атому азота изоцианатной группы:

При синтезе линейного полимера — полиуретана из 1,6-гексадиизоцианата и 1,4-бутандиола реакция ступенчатой полимеризации протекает по схеме:

Реакции ступенчатой полимеризации не являются равновесными; образование связи между элементарными звеньями происходит благодаря миграции подвижного атома водорода одного из компонентов к атому азота другого компонента — изоцианата. Различие между методами синтеза полимеров — реакцией ступенчатой полимеризации и описанной выше цепной полимеризацией — состоит в том, что при цепной полимеризации, как правило, образуется углерод-углеродная связь между элементарными звеньями макромолекулы, в то время как при реакциях ступенчатой полимеризации связь между звеньями макромолекулы осуществляется через гетероатом (кислород или азот). Разница между процессом поликонденсации и ступенчатой полимеризацией заключается в том, что при реакции ступенчатой полимеризации низкомолекулярные компоненты не выделяются, поэтому удалять выделяющиеся вещества для смещения равновесия в сторону образования полимера нет необходимости. Рассмотрим кратко важнейшие закономерности радикальной полимеризации.

Процесс образования каждой макромолекулы при радикальной полимеризации включает несколько элементарных ступеней: инициирование молекулы мономера с образованием первичного свободного радикала, последовательное присоединение к нему *п*-ного количества молекул мономера с сохранением в концевом звене растущей макромолекулярной цепи свободной валентности (т. е. сохранение свойств цепи как свободного радикала) и, наконец, прекращение роста цепи. Схематично такой процесс можно изобразить следующим образом

Инициирование:
$$R_{\text{ин}} + M \to R_{\text{ин}} - M$$
. Рост макромоле- $R_{\text{нн}} - M + M + M \to R_{\text{нн}} - M - M$. Кулы: $R_{\text{нн}} - M - M + M \to R_{\text{ин}} - M - M - M$. Обрыв цепи: $R_{\text{ин}} - M_{n-1} - M + M \to R_{\text{ин}} - M_n - M$

Свободные радикалы могут образоваться при действии тепла (термическая полимеризация), света (фотополимеризация), в результате облучения мономера частицами с высокой энергией (радиационная полимеризация), под влиянием инициаторов, применяемых в присутствии промоторов.

В практикуме приведены примеры синтеза полимеризационных смол, имеющих наибольшее значение для лакокрасочной промышленности. В первую очередь, к таким продуктам относятся хлорсодержащие полимеры и сополимеры: дополнительно хлорированный поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида с винилацетатом, сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом, сополимеры винилхлорида с винилбутиловым эфиром. Большое место в лакокрасочной промышленности занимают акриловые полимеры и различные сополимеры акриловых эфиров с другими мономерами, а также сополимеры акриловых эфиров с непредельными соединениями масел, со смолами поликонденсационного типа (полиэфиры типа алкидных смол).

Особое значение в последнее время приобрели водные дисперсии поливинилацетата и стирольно-бутадиеновых сополимеров, широко применяемых для получения строительных красок. В практикуме приведены также примеры синтеза ненасыщенных полиэфиров, лежащих в основе таких пленкообразующих веществ, которые при употреблении не требуют применения ле-

тучих органических растворителей.

Синтез полимеров методом поликонденсации. При получении полимеров методом поликонденсации происходит реакция соединения нескольких молекул, сопровождающаяся отщеплением простейших веществ — воды, спирта, аммиака, клористого водорода и др. В отличие от реакции полимеризации элементарный состав конденсационного полимера не совпадает с элементарным составом исходных мономеров.

В общем виде этот процесс может быть изображен следующим уравне-

нием:

$$n \cdot X - R - Y \rightarrow X - (R - Z)_{n-1} - R - Y + (n-1)_a$$

где Х и У — функциональные группы исходного мономера;

Z — группа, связывающая остатки реагирующих молекул;

а — молекула выделяющегося простейшего вещества.

Примером такой реакции может служить поликонденсация є-аминоэнантовой кислоты:

$$NH_2$$
— $(CH_2)_6$ — $COOH + NH_2$ — $(CH_2)_6$ — $COOH \rightarrow$
 $\rightarrow NH_2$ — $(CH_2)_6$ — $CONH$ — $(CH_2)_6$ — $COOH + H_2O$

Как видно из схемы, в результате реакции образуется соединение, обладающее функциональностью исходного вещества.

Дальнейшее наращивание цепи может происходить как путем взаимодействия молекулы мономера с молекулой полимера, так и в результате

взаимодействия молекул полимера друг с другом.

В настоящее время полимеры, получаемые методом поликонденсации, широко используются для изготовления лакокрасочной продукции. Очень важное значение приобрели полиэфирные смолы, модифицированные растительными маслами (алкиды). Находят применение и давно известные типы поликонденсационных смол: феноло-формальдегидные, мочевино- и меламино-формальдегидные. Разработаны и внедрены в промышленную практику методы синтеза эпоксидных и других типов смол на основе канифоли. По удельному объему поликонденсационные смолы занимают в лакокрасочной продукции доминирующее место. Поэтому в данном практикуме лабораторные работы целесообразно начать с изучения типичных смол этого типа: смол на основе канифоли, алкидных, феноло-формальдегидных и других в соответствии с методическими указаниями, приведенными в конце главы.

А. СИНТЕЗ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ

1. Смолы на основе эфиров канифоли

Эфиры канифоли применяются для производства лаков наряду с другими

поликонденсационными смолами.

Однако этот вид смол, как и некоторые другие смолы на основе канифоли, в настоящее время вытесняется синтетическими, дающими более стойкие покрытия. Возможность получения из канифоли эфиров глицерина и пентаэритрита основана на том, что канифоль содержит до 90% одноосновных кислот, из которых главной является абиетиновая, способная под влиянием температуры изомеризоваться в левопимаровую

$$H_3C$$
 COOH

 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Из других производных канифоли следует назвать резинат кальция, на основе которого готовят масляно-смоляные лаки для окраски предметов бытового назначения. Канифоль применяется также для модификации алкидных и феноло-формальдегидных смол.

левопимаровая кислота

В настоящем разделе описаны методы получения глицеринового и пен-

таэритритового эфиров канифоли.

абиетиновая кислота

Работа № 1

Получение глицеринового и пентаэритритового эфиров канифоли

Исходиое сырье*

	Глицерино- вый эфир	Пентаэри- тритовый эфир
Канифоль	87 13 —	89,55 10,45
	100%	100%

Приборы: фарфоровый стакан с крышкой; , термометр на 350°; баллон с СО2; электроплитка или газовая горелка.

^{*} Приводимая рецептура сырья здесь и в последующих работах может быть рассчитана в весовых процентах или в весовых частях.

 $300\ s$ измельченной канифоли и $45\ s$ глицерина помещают в фарфоровый стакан с крышкой и нагревают до 250° . При этой температуре смесь выдерживают $15\$ мин., затем продолжают нагревать массу $10\$ мин. до $270-280^\circ$ и ведут реакцию в течение $1\$ час. После этого температуру повышают до 300° и реакционную массу выдерживают $20\$ мин. Для удаления избытка глицерина массу нагревают (при $t=305^\circ$) в продолжение $5\$ мин. при открытой

крышке. Полученный продукт выливают на противень. Для получения пентаэритритового эфира канифоли 300 г измельченной канифоли помещают в алюминиевый или фарфоровый стакан и нагревают 20—30 мин. при температуре 120—150° для удаления влаги, затем постепенно прибавляют 35 г пентаэритрита, закрывают крышку и при постоянном помешивании постепенно повышают температуру смеси до 260—280°. Реакцию эфиризации ведут в токе CO₂. Через 7—8 час. после нагрева эфир становится прозрачным. Контроль — определение кислотного числа. Пентаэритритовый эфир канифоли охлаждают до 100—110° и выливают на противень.

Показатели готового продукта

Пентаэритритовый эфир — прозрачная блестящая смола с цветом канифоли.

Температура размягчени	Ŕ				•	•	95—106°.
Кислотное число				•	-	٠	19—29 M2 KOII
Число омыления						•	52-55.

Растворим в этилацетате, а при нагревании — в растительном масле и уайт-спирите.

Глицериновый эфир проверяется на кислотное число и температуру

размягчения.

Работа №2

Получение канифольно-малеиновой смолы

Исходное сырье

Малеиновы	й	ан	ги,	др	ид						•				21,4
Глицерин												•	•	•	59,4
Канифоль															9,8
Вода	-	Ť	-			_	_	_	_						9,4
вода	•	•	•	•	•	•	Ī	•	•					-	100%

Приборы: колба с обратным и прямым холодильником; мешалка;

электроплитка или газовая горелка.

В колбу с воздушным обратным холодильником и мешалкой помещают 59,4 г глицерина и 9,4 г воды. Раствор нагрезается до 90°. При 90° и работающей мешалке постепенно в течение 15 мин. вводят 25,5 г малеинового ангидрида. После этого массу выдерживают 1 час, затем температуру поднимают до 130° и ведут процесс при этой температуре до достижения вязкости смеси, состоящей из 4 частей эфира и 1 части воды, равной 30 сек. ± 5 по ВЗ-4.

Далее 39,8 г канифоли помещают в колбу с мешалкой и прямым холодильником и нагревают до 150°. После расплавления канифоли при указанной температуре постепенно вводят 25,5 г глицеринового эфира малеиновой кислоты. Температуру поднимают до 250° и по прошествии 2-часовой выдержки постепенно добавляют 4,7 г глицерина. После внесения глицерина смола выдерживается 2 час., при этом кислотное число ее должно быть равным 7—13 мг КОН. Смола фильтруется.

Показателн готового продукта

Внешний вид — прозрачная смола от желтого до светло-желтого цвета.

2. Полиэфирные (алкидные) смолы

Алкидными смолами называются сложные полиэфиры с разветвленной структурой макромолекул. Они получаются при взаимодействии многоатомных спиртов с многоосновными кислотами при функциональности хотя бы одного из этих реагентов более двух. Если сложные полиэфиры получаются из мономеров, имеющих по две функциональные группы, то в результате реакции поликонденсации получается линейный полимер. Сказанное вытежает из следующего расчета: если обозначить через f функциональность, а через N_0 число исходных молекул, то общее число функциональных групп в молекулах реагирующих веществ будет равно $N_0 f$. Обозначив через N число молекул конечного продукта, получим следующее выражение для степени завершенности реакции:

$$P=\frac{2(N_0-N)}{N_0f},$$

где $\frac{N_0}{N}$ —n — средний коэффици**ент** полимеризации.

Тогда

$$P = \frac{2}{t} - \frac{2}{nt}.$$

Если n велико, то $p=\frac{2}{f}$, тогда для бифункциональных соединений (f=2) степень завершенности реакции P=1, т. е. не будет происходить образования пространственных структур. Для трифункциональных соединений $P=\frac{2}{3}$, а если P<1, то имеется возможность образования пространственной структуры.

Таким образом, при проведении работ по синтезу полиэфирных смол

надо иметь в виду следующие основные положения:

- 1. Высокомолекулярное соединение не может быть получено взаимодействием монофункционального соединения с другим моно- или полифункциональным, даже если функциональность второго соединения очень велика.
- 2. Реакция между двумя бифункциональными соединениями приводит к образованию термопластичных и растворимых полимеров линейного строения.
- 3. Во всех остальных случаях образуются полиэфиры трехмерного (пространственного) строения.

^{*} Приводимая здесь и в дальнейшем вязкость является условной и может быть пересчитана в единицы стандартной вязкости (пуазы).

В лакокрасочной промышленности наиболее широкое применение приобрели алкидные смолы, получаемые из глицерина и фталевого ангидрида (глифтали) и из пентаэритрита и фталевого ангидрида (пентафтали). Алкидные смолы подразделяются на три основные группы: немодифицированные, модифицированные канифолью и модифицированные растительными маслами или высшими жирными кислотами. Различные типы получаемых алкидных смол можно кратко охарактеризовать следующим образом:

1. При взаимодействии фталевого ангидрида с глицерином вначале об-

разуются кислые моно- и диэфиры-глицерофталаты:

$$+ HOCH_2-CH_2OH-CH_2OH \rightarrow + H_2O$$

$$0C CO OC CO$$

$$0 H H H CH_2-CHOH-CH_2OH$$

$$+ CH_2-CHOH-CH_2OH H H$$

Дальнейшая этерификация приводит к образованию цепей:

2. Алкидные смолы, немодифицированные или модифицированные насыщенными одноосновными кислотами, не отвердевают при воздушной сушке; отвердевание наступает только в результате реакций мономолекулярной поликонденсации макромолекул более низкой степени поликонденсации, что достигается в процессе горячей сушки:

3. Алкидные смолы, модифицированные полиеновыми жирными кислотами, можно рассматривать как сложную цепь, образованную различными соединенными между собой элементарными звеньями, например:

Здесь R обозначает радикал ненасыщенной кислоты (линолевой): — $(-CH_2)_7$ $-CH = CH - CH_2$ $-CH = CH - (CH_2)_4$ $-CH_3$.

Следовательно, молекулу алкидной смолы, содержащую такие радикалы, можно рассматривать как молекулу высыхающего масла. Ненасыщенная кислота этерифицирует фактически многоатомный спирт высокой функциональности, состоящий из остатков глицерина, частично этерифицированных и связанных между собой радикалами ортофталевой кислоты.

Важнейшими представителями алкидных смол являются смолы, модифицированные маслами, т. е. глицерофталевые и глицеро-пентаэритритовофталевые. Для названного типа смол используют льняное или дегидратированное масло, в некоторых случаях используют соевое, хлопковое и другие масла. Модифицированные алкидные смолы применяются для получения лаков и эмалей как самостоятельно, так и в сочетании с мочевино- и мелами-

но-формальдегидными смолами.

Полиэфирные смолы на основе многоатомных спиртов и многоосновных кислот, не содержащие растительных масел, применяют как пластификаторы, а гидроксилосодержащие полиэфиры используют для получения полиуретановых лаков. Свойства алкидных смол могут весьма различаться в зависимости от соотношения взятых для реакции одноосновной и двухосновной кислот. Кроме того, их свойства могут изменяться в широких пределах при переходе от чистых алкидных смол (т. е. продуктов конденсации двухосновной кислоты с многоатомным спиртом) к чистым высыхающим маслам, представляющим собой сочетание непредельных жирных одноосновных кислот с глицерином. Изменяя количество одноосновных кислот, можно получать неограниченное число веществ, свойства которых будут переходными между свойствами чистого высыхающего масла и немодифицированной алкидной смолы. Алкидные смолы, содержащие относительно небольшое количество масла, растворяются в ароматических углеводородах; содержащие среднее или большое количество масла — становятся растворителями в алифатических углеводородах.

По содержанию фталевого ангидрида алкиды разделяют на три группы:

Содержание масла в алкиде	% фталевого ангидрида
а) небольшое	4050
б) среднее	30-40
в) большое	20-30

Состав алкидов с небольшим, средним и большим содержанием масла (алкиды а, б, в) можно выразить и в молярных отношениях:

	Тип алкида							
Содержание компонентов в молях	a	б	В					
Фталевый ангидрид	5 4 2	1 1 1	1 1 1					

Теоретический расчет состава алкидной смолы со средним содержанием масла (5 молей фталевого ангидрида, 4 моля глицерина и 2 моля жирной кислоты) может быть произведен следующим образом (по Пэйну).

Реакционная смесь состоит из следующих компонентов (в весовых частях): 5 молей ангидрида × 148=740 вес. ч.

4 моля глицерина ×92=368 вес. ч.

2 моля жирной кислоты ×280=560 вес. ч.

Реакционная смесь теряет 7 молей выделившейся воды, что составит **7**×18=126 вес. ч. Тогда сухой остаток смолы составит:

(740+368+560)-126=1542 Bec. 4.

Процентный состав смолы получается из расчета:

% фталевого ангидрида
$$=\frac{740}{1542}$$
 =48,0;

% жириой кислоты =
$$\frac{560}{1542}$$
 = 36,3;

% глицеринового остатка =
$$100 - (48, 0 + 36, 3) = 15, 7$$
.

$$\frac{36,3\cdot100}{96}$$
 = содержание масла в смоле = $\frac{36,3\cdot100}{96}$ = 37,8%,

где 96 — процентное содержание жирных кислот в масле.

 $\frac{\Phi^{\text{талевый}}}{77.5}$ ангидрид $\frac{100}{77.5}$ = глифталевая смола $=\frac{48\cdot100}{77.5}=62.0\%$,

где 77.5 — процентное содержание фталевого ангидрида в глицерофталате. Расчет состава алкидов, содержащих большое количество масла, ведется аналогичным образом. При практическом расчете рецептур алкидных смол количество глицерина берется с некоторым избытком против теорети-

ческого.

В последнее время синтез алкидных смол осуществляется «азеотропным методом», по которому процесс этерификации ведут в присутствии 5— 8%-ного ксилола.

Работа №3

Исхолное сырье

Получение алкидной смолы, модифицированной канифолью

									-	_					
Масло льняное .															
Тлицерин															
Фталевый ангидрид															
Канифоль	•	٠	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	٠	•	٠	10,6
														1	00%

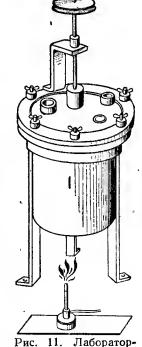
Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником (рис. 11);

термометр на 300°;

электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают 462 г льняного масла, 152 г глицерина и 106 г канифоли. Над поверхностью реакционной массы пропускают слабый ток углекислого газа и включают нагрев. После расплавления канифоли включают мешалку и продолжают нагревать реакционную массу до 240°. При этой температуре проводят алкоголиз масла до достижения растворимости в 95%-ном этиловом спирте в соотношении не менее 1:5.

По окончании алкоголиза масла реакционную массу охлаждают до 180—200°, соединяют реактор с прямым холодильником и при работающей мешалке и слабом токе СО₂ вводят туда 28 г фталевого ангидрида. При 250° процесс этерификации ведут до достижения вязкости 60%-ного раствора смолы в ксилоле 50—53 сек. по ВЗ-4 при 20°*.



ный реактор для получения алкидных, эпоксидных и других

Для лучшего удаления реакционной воды можио пользоваться небольшим вакуумом.

По достижении указанной вязкости алкидной смолы обогрев прекращают, массу охлаждают до 180—200° и вводят растворитель при перемешивании. Готовая смола после охлаждения должна иметь вязкость 60%-ного раствора смолы в ксилоле 55—60 сек. по ВЗ-4.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 :				•									55—60 сек.
Кислотное число основы	-	-											TIE FOTTER 15 M2 KOH
Кислотное число основы	•	•	•	-	•	•	•	•	•	•	٠	•	HE COME TO ME INCITE

Работа № 4

Получение полиэфира для модификации эпоксидной смолы

Исходиое сырье

Масло льняное .													-	19,50
Масло тунговое .														19,50
Глицерин	_	_			_	_		_	_					7,90
Фталевый ангидрид	1	Ĭ	Ī	-	_	-	_	_	_	_	_			19.77
NaOH (технически	è)	•	•	•	Ī	٠	•	•	•		Ī	Ī		0.03
Ксилол	,	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	-	33 30
Ксилол	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			
														100%

Приборы: реактор с мешалкой;

аппарат Дина — Старка; термометр;

баллон с СО2;

электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают 293 г льняного масла, 293 г тунгового масла, 119 г глицерина (100%-ного), включают мешалку и обогрев, одновременно пропуская над реакционной массой ток СО2. Вначале процесс проводят при температуре 105—110° до окончания вспенивания массы. Затем повышают температуру до 180°, вводят 0,4 г сухой щелочи и продолжают подъем температуры до 220—225°. При этой температуре ведут реакцию переэтерификации до тех пор, пока проба реакционной смеси растворится в спирте в соотношении 1:10.

По окончании процесса переэтерификации масла температуру снижают до 180° и быстро вносят фталевый ангидрид, затем температуру массы доводят до 220—225° и выдерживают ее при этой температуре до того, как кислотное число станет равным 65—50. После этого температуру снижают до 130—140°, добавляют 500 г ксилола и тщательно перемешивают. Затем определяют сухой остаток.

Показатели готового продукта

Сухой остаток					$66 \pm 2\%$.
Кислотное число (считая на сухое)					45—60 me KOH.
Число омыления не менее					300 мг КОН.

Работа № 5

Получение полиэфира на касторовом масле для модификации эпоксидной смолы

Исходное сырье

Масло касторовое (рафинированное)			
Глицерин			. 7,8
Фталевый ангилрид			. 19,6
Тетралин ($t_{\text{кип}} = 199 - 204$ °C)			. 34,0
			100%.

['] Приборы: реактор с мешалкой; аппарат Дина—Старка; термометр; баллон с CO₂:

В колбу вносят 386 г касторового масла, 78 г глицерина (100%-ного) и 196 г фталевого ангидрида. Затем включают обогрев, обратный холодильник и пускают мешалку. Температуру реакционной смеси поднимают до 200—210° и выдерживают при ней массу до того, как кислотное число станет равным 55—53 мг КОН. Затем массу охлаждают до 110—120°. При этой температуре добавляют 340 г тетралина, и масса перемешивается в течение

электроплитка или газовая горелка.

.30—40 мин. до получения однородного раствора. Раствор полиэфира фильтруют.

• Показатели готового продукта

Сухой остаток $\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 66 \pm 2\%$. Кислотное число (в пересчете на сухую смолу) 45—55 мг КОН.

Работа №6

Получение глифталевой смолы для акрилового сополимера

Исходное сырье

Масло льняное			
Масло тунговое			
Глицерин дистиллированны	л й (100%-ный)	 . 8,40
Ангидрид фталевый .			 . 15,03
Глет свинцовый			 . 0,02
Ксилол			 . 50,00
•	•		100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником; термометр;

баня масляная; баллон с CO₂:

электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают смесь, состоящую из 135 г льняного масла, 24,0 г тунгового масла и 50 г глицерина. Включают механическую мешалку, пускают над поверхностью реакционной массы слабый ток СО2 и начинают нагрев. При температуре 180° нагрев замедляют и в реактор вносят 0,06 г глета, смешанного с льняным маслом. Дальнейший подъем температуры ведут до 235—240°.

Полнота реакции переэтерификации масла определяется по растворению пробы в этиловом спирте в соотношении 1:5 (переэтерификат: спирт).

Проверку начинают вести через 15—30 мин. после внесения глета.

Как только проба переэтерификата полностью растворится в спирте, в реактор при непрерывно работающей мешалке постепенно вводят 90,7 г фталевого ангидрида. После этого температуру реакционной массы снижают до 215° и, пропуская над ее поверхностью слабый ток СО2, полимеризуют основу до вязкости раствора смолы в ксилоле (в соотношении 3 : 2) 80—120 сек. по ВЗ-4 при 20°. По достижении необходимой вязкости смолу охлаждают до 130° и при работающей мешалке вносят 250 г ксилола. Перемешивают раствор смолы до полной однородности, после чего ее фильтруют.

Показатели готового продукта

По внешнему виду — жидкость от светло-желтого до чисто коричневого цвета с характерным запахом ксилола.

Количество нелетучих веществ ...50-60%.

Кислотное число (считая на основу) ... не более 30 мг КОН.

Работа №7

Получение алкидной (резиловой) смолы методом плавления

Исходное сырье

Масло касторовое	 	18,8 15,4
Фтапевый ангилоил	 	18,8
Ксилол • • • • •	 	47,0
1		100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным колодильником; термометр;

электроплитка или газовая горелка.

В реактор отвешивают 188 г касторового масла и 154 г глицерина (считая на 100%-ную концентрацию). Включают обогреватель и по достижении температуры 130—140° постепенно вносят 188 г фталевого ангидрида. Содержимое нагревают до 210° в течение 4 час. До 225° нагревают в течение 1 час.

С момента расплавления всего фталевого ангидрида (130—140°) пускают механическую мешалку. При температуре 225—230° смола выдерживается до кислотности 15 мг КОН и вязкости 10—30 сек. при растворении ее в этиловом спирте в соотношении 2:1. Затем смолу охлаждают до 130° и заливают 470 г ксилола. Раствор перемещивается и фильтруется.

Показатели готового продукта

Внешний вид — жидкость от светло-желтого до желто-коричневого цвета-
Вязкость (по вискозиметру ФЭ-36 сопло № 2) не менее 55 сек.
Содержание летучих веществ не более 55%.
Кислотное число основы не более 15 мг КОН.
Содержание фталевого ангидрида не менее 35,5%.

Работа № 8

Изготовление алкидной смолы азготропным методом

Исходиое сырье

	На ос нову	На раствор
Масло касторовое	46.65 17,51 35,84	25,66 9,63 19,71 45,00
,	100%	100%

Приборы: реактор с мешалкой; обратный холодильник; аппарат Дина—Старка; термометр; баллон с CO₂;

В реактор вносят 260 г касторового масла, 99 г глицерина, 220 г фталевого ангидрида и 8 г первой порции ксилола. Затем пускают ток СО2 и начинают нагрев до температуры 130—140°. Когда расплавится фталевый ангидрид, включают мешалку. Затем температуру реакционной массы поднимают до 150—160°. При этом начинается выделение смеси ксилола и воды. После того как температура достигнет 200°, в смесь вносят 8 г второй порции ксилола. При температуре 200—205° массу выдерживают в реакторе до вязкости 50%-ного раствора смеси ксилола 90—110 сек. по ВЗ-4 при 20°. Достигнув необходимой вязкости, нагрев прекращают и дают массе остыть до 150—160°, после чего заливают ксилол. Раствор смолы фильтруют.

электроплитка или газовая горелка.

Показатели готового продукта

Внешний вид — однородная прозрачная жидкость (без технических примесей).

Цвет по йодометрической шкале	 		. 56—52.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20° в ксилоле			
Кислотное число (на основу)			
Количество нелетучих веществ	 •	•	$.50 \pm 2\%$.

Работа №9

Изготовление алкидной смолы с касторовым маслом

'Исходное сырье

Масло касторовое						63,60
Глицерин (100%-ный)						
Ангидрид фталевый .						
						100%

Приборы: реактор с мешалкой;

обратный холодильник; аппарат Дина—Старка; термометр; баллон \mathbf{c} $\mathbf{CO_2}$;

электроплитка или газовая горелка.

В реактор вносят 212 г касторового масла, 42 г глицерина и 79 г фталевого ангидрида, после чего содержимое нагревают до 240°. В процессе работы, по достижении температуры 90°, следят за вспениванием массы. При температуре 120—130° включают механическую мешалку и весь дальнейший процесс ведут с перемешиванием и с периодической подачей углекислоты над поверхностью содержимого реактора. По достижении 240° открывают реактор и дальнейший нагрев до 255° ведут медленно.

При температуре 255 ±5° массу в реакторе выдерживают до окончания процесса дегидратации касторового масла. Этот процесс контролируется вязкостью 50%-ного раствора смолы в уайт-спирите (по вискозиметру, ВЗ-4 при 20°), которая в процессе дегидратации падает, а, достигнув наиболее

низкой точки, начинает расти. Минимум вязкости и соответствует окончанию процесса дегидратации касторового масла. Этот минимум вязкости 50%-ного раствора смолы в уайт-спирите различен для каждой партии

касторового масла и лежит примерно в пределах 20-35 сек.

По окончании процесса дегидратации, т. е. по достижении основного минимума вязкости, массу в реакторе охлаждают до 240° и при этой температуре выдерживают до вязкости 50%-ного раствора смолы в уайт-спирите не ниже 80 сек. Затем смолу охлаждают и при температуре не выше 130° при работающей мешалке постепенно вводят ксилол. Раствор смолы фильтруют.

Показатели готового продукта

Вязкость по вискозиметру ВЗ-	4	при	20)°		•		25—65 сек.
Кислотное число на смолу .					•	•		не более 15 жг КОН.
Количество нелетучих веществ	j.							$50 \pm 2\%$.

Работа № 10

Изготовление пентафталевого алкида

. . Исходное сырье

						На основу	На раство р
Масло подсолнечное* .						60,22	33,53
Масло хлопковое					•		
Масло соевое	•			•			
Фталевый ангидрид						24,69	22,18
Пентаэритрит						14,19	7,90
Линолеат свинца						0,30	0,17
Резинат кальция				٠.		0,60	0,33
Уайт-спирит		٠.	×.	٠.,			17,95
Тяжелый растворитель		3.	•			_	17,94
		•	. *	•	-	100%	100%

Приборы: реактор с мешалкой; обратный холодильник; аппарат Дина—Старка; термометр; баллон с CO₂;

электроплитка или газовая горелка.

В реактор вносят 319 г подсолнечного масла, 3,1 г резината кальция и поднимают температуру до 130—150°, после чего пускают мешалку и содержимое реактора продолжают нагревать до 230°. При температуре 230° в течение 1 час. в реактор вводят линолеат свинца в количестве 1,6 г и пентаэритрит в количестве 75 г в пересчете на 100%-ный пентаэритрит. (При внесении пентаэритрита возможно вспенивание, поэтому внесение ведут осторожно.) Далее содержимое реактора нагревают до 245°. Во время повышения температуры идет процесс переэтерификации масла. Полнота реакции переэтерификации контролируется по полной растворимости пробы

основы в этиловом спирте (ректификате) в соотношении 1:1 (по объему). Проверку полноты переэтерификации проводят через каждые 15—20 мин. по достижении температуры 230°. Как только основа полностью растворится в спирте в указанном соотношении, дальнейший подъем температуры прекращают и начинают вносить фталевый ангидрид.

Если при достижении температуры 245° растворимость основы в этиловом спирте не наступает, содержимое реактора выдерживают при этой температуре до полной растворимости пробы основы в этиловом спирте. По окончании переэтерификации в реактор при непрерывно работающей мешалке небольшими порциями вносят 130 г фталевого ангидрида. При очень быстром внесении фталевого ангидрида возможно сильное вспенивание и выбрасывание реакционной массы из реактора.

После этого содержимое реактора нагревают до 245° и ведут полимеризацию до конечной вязкости основы (уплотнение по методу «пузырька воздуха» $48\pm2\%$). Определение вязкости основы начинают с момента дости-

жения температуры 220°.

Если указанное уплотнение основы наступит раньше, чем температура в реакторе достигнет 245°, процесс полимеризации считается законченным.

По окончании полимеризации в реактор пускают ток CO_2 . Основе дают остыть до 170° и заливают $195\,e$ уайт-спирита и $195\,e$ тяжелого растворителя. Раствор смолы фильтруется.

Показатели готового продукта

Кислотность основы должна быть выше 30 мг КОН, а вязкость должна соответствовать $48 \pm 2\%$ уплотнения по методу «пузырька воздуха».

Работа № 11

Получение невысыхающего касторового глифталя

Исходиое сырье

3	•		Основа
Масло касто	ровое	. :	 44,8
Глицерин (10			 16,9
Фталевый ан			 32,5
Диэтиленгли	коль		 3,5
Малеиновый	ангидр ид		 2,3
			100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником;

термометр; масляная баня;

вакуум-насос;

электроплитка.

В реактор помещают 224 г касторового масла, 85 г глицерина (из расчета на 100%-ный глицерин) и реакционную массу нагревают с максимальной скоростью до 225—230° при работающей мешалке. Переэтерификацию проводят при этой температуре в течение 2 час.

После окончания переэтерификации в реакторе создают разрежение до 40—50 мм рт. ст. и равномерно вносят 166 г фталевого ангидрида. Затем температуру поднимают до 220° и проводят этерификацию фталевым ангидридом. По достижении кислотного числа реакционной смеси не более. 25 мг КОН постепенно вносят 17,5 г диэтиленгликоля и 11,5 г малеинового ангид-

^{*} Может быть заменено хлопковым или соевым.

рида. Уплотнение смолы проводят при температуре $220-215^{\circ}$ до достижения вязкости 50%-ного раствора смолы в толуоле 80-100 сек. (по B3-4 при 20°) и кислотного числа не более 30 мг KOH.

Затем смоле дают охладиться до 180° и заливают растворитель—толуол (из расчета получения $50 \pm 1\%$ -ного раствора). Раствор фильтруют.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 при 20° (50%-ный раствор в толуоле) 150—200 сек. Кислотное число раствора не более 15 мг КОН. Сухой остаток $50\pm1\%$ (по весу). Раствор, нанесенный наливом на чистую стеклянную пластинку, должен быть прозрачным и не должен иметь механических примесей.

Работа № 12

Получение глифталевой смолы на основе изофталевой кислоты

Исходное сырье

Масло льняное								•	62
Глицерин (100%-ный)									12
Изсфталевая кислота									2 6
							1		100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником; термометр; масляная баня; баллон с СО2; электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают 247,5 г масла, 47,5 г глицерина (100%-ного) и массу нагревают до 180°, при этом над поверхностью ее пропускают слабый ток СО₂. Затем при работающей мешалке вводят 0,125 г глета и нагревают содержимое до 240°. Процесс переэтерификации проводят в течение 2 час. Окончание переэтерификации фиксируют по растворимости пробы переэтерификата в этиловом спирте (ректификате). Переэтерификат должен растворяться в спирте в соотношении не менее чем 1:5.

По окончании переэтерификации реакционную массу охлаждают до температуры 230° и начинают постепенно в течение 1 час. вносить изофталевую кислоту в количестве 105 г. После этого температуру смолы в течение 1 час. поднимают до 250° и при работающей мешалке и пропускании СО2 производят уплотнение продукта конденсации до достижения вязкости 60%-ного раствора в ксилоле 60 сек. по ВЗ-4. По достижении указанной вязкости выключают обогрев, смолу охлаждают до 165—170° и растворяют в смеси уайт-спирита и ксилола (1:1) из расчета получения 50%-ного раствора смолы. (Сначала вносят уайт-спирит, а после ксилол.) Раствор фильтруют.

Показатели готового продукта

Работа № 13

Синтез гид роксилсодержащего этиленгликольглицеринового полиэфира себациновой кислоты

Исходиое сырье

Себациновая кислота							•		66,5
Глицерин				•		•	•	•	20,1
Этиленгликоль									13,4
								-	100%

Приборы: трехгорлая колба с мешалкой (рис. 12);

обратный холодильник; прибор Дина—Старка; термометр; баллон с СО₂; баня масляная;

электроплитка или газовая горелка.

В колбу помещают 60,6 г себациновой кислоты, 18,4 г глицерина и 12,2 г этиленгликоля и начинают нагрев масляной бани до температуры 170°. После того как себациновая кислота расплавится, включают мешалку и продолжают вести нагрев содержимого при 170° в течение 4,5—5 час. до тех пор, пока кислотное число смолы не станет равным 20—24 мг КОН.

Процесс этерификации себациновой кислоты смесью спиртов ведут в токе углекислоты.

Парадлельно отмечают количество выделившейся воды при реакции полиэтерификации.

У полиэфира наряду с кислотным числом определяют и гидроксильное число.

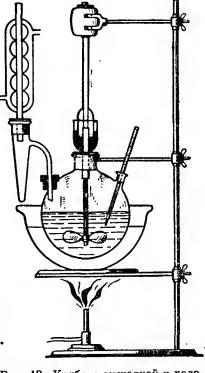


Рис. 12. Колба с мешалкой и холодильником для получения поликоиденсационных смол

Показатели готового продукта

Внешний вид				
Кислотное число		•	•	20—21 мг КОН
Растворимость в циклогексаноне		•	•	канкоп
Гидроксильное число				220—260 мг КОН

Работа № 14.

Получение смол из кремний органических соединений

Исходное сырье

Этилтриоксимоносилан. Этиловый спирт.

Приборы: колба круглодонная (емкость 300 мл) с мешалкой и холодильником;

водяная баня:

термометр;

перегонный прибор.

В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холоцильником, мешалкой и термометром, помещают 48 г этилтриоксимоносипана и 50 г этилового спирта (75%-ного). Колбу ставят на водяную баню и при помешивании нагревают, постепенно повышая температуру смеси до 30°. Через 2 час. берут (стеклянной палочкой) пробу, помещают ее на чистое стекло и наблюдают, образуется ли пленка после испарения растворителя.

Процесс конденсации заканчивается после 3—4-часового нагревания. После окончания реакции конденсации продукт помещают в колбу Вюрца, соединенную с наклонным холодильником, и отгоняют спирт до тех пор, пока не получится раствор 35—40%-ной концентрации. Полученный продукт испытывают по следующим показателям: вязкость, растворимость и выход смолы.

3. Феноло-формальдегидные смолы

Феноло-альдегидными смолами принято называть высокомолекулярные продукты, получаемые взаимодействием соединений, содержащих альдегидные группы, с различными фенолами. Наибольшее применение нахопят смолы, получаемые взаимодействием формальдегида с фенолами. Из ренолов чаще всего применяют фенол, о-крезол, м-крезол, п-крезол, 2,3-ксиленол, 3,4-ксиленол, 2,5-ксиленол, 3,5-ксиленол, п-третбутилфенол, п-третамилфенол, диметилфенил-п-крезол, п, п'-диоксидифенилпропан (дифенилолпропан). Помимо указанных фенолов можно применять резорцин, п-третгексилфенол, п-третоктилфенол и многие другие. Из альдегидов при изготовлении лаковых смол используют преимущественно формальдегид. ругие альдегиды, например уксусный, масляный, бензойный, фурфурол, а также параформ, применяются редко. Наиболее изучена реакция поликонденсации фенола с формальдегидом, получившая широкое практическое применение. При этой реакции исключительно большое влияние на свойства продуктов оказывает соотношение исходных компонентов. Если количество формальдегида не превышает эквимолекулярного по отношению к количеству фенола, образуются термопластичные полимеры, называемые новолаками. Если же формальдегид взят в избытке, образуются продукты конденсации, называемые резолами. Резолы тоже плавки и растворимы, но в отличие от новолаков способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, т. е. в стадию резита. Свойства фенольных смол могут быть весьма разнообразны в зависимости от химического строения исходных компонентов, их молярных соотношений, применяемого катализатора (кислотный или щелочной), условий проведения реакции поликонденсации, наличия модифицирующих добавок. В частности, от указанных факторов зависит способность смол к отвердеванию, их цвет, хрупкость, растворимость в растворителях и совместимость с маслами. В качестве катализаторов реакций поликонденсации фенола с альдегидами применяются HCl, H_3PO_4 , (COOH) $_2$ и другие кислоты, а также NaOH, NH $_4$ OH, Ва(ОН)2. Реакции, протекающие при взаимодействии фенола с формальдегидом, могут быть представлены следующими схемами:

Образование полиметиленоксифениленов линейного строения

Образование полиметиленоксифениленов пространственного строения

OH
$$+ \text{ CH}_2\text{O} = \frac{\text{при избытке CH}_2\text{O}}{\text{в щелочной среде}}$$

^{*} Звездочками показаны возможные места присоединения метиленовых групп.

OH

OH

OH

Феноло-формальдегидные смолы, применяемые для получения лако-

красочных материалов, можно подразделить на следующие группы:

1. Феноло-формальдегидные смолы немодифицированные: а) на основе фенола и его метилзамещенных (крезолов, ксиленолов); б) на основе алкили арилзамещенных фенолов.

2. Феноло-формальдегидные смолы, модифицированные спиртами, канифолью, маслами и смешанными эфирами смоляных и жирных кислот.

3. Феноло-формальдегидные смолы, совмещенные с другими смолами —

мочевино-формальдегидными, эпоксидными и т. п.

Смолы на основе замещенных фенолов, в частности, на паратретичном бутилфеноле растворяются в маслах (так называемые 100%-ные смолы). В зависимости от соотношения фенола и формальдегида эти смолы могут быть резольными и новолачными. Смолы на замещенных фенолах широко применяются для изготовления масляных лаков. Повышенное качество покрытий получается в том случае, когда в состав лака из этих смол входит 🕡 льняное и тунговое масло. Благодаря тому, что п-замещенные фенолы имеют по два подвижных водорода, они при конденсации с альдегидами способны к образованию полимерных соединений, имеющих линейное строение:

$$CH_2$$
— CH_2OH , где R —углеводородный радикал.

Модификация феноло-формальдегидных смол смоляными кислотами канифоли, спиртами (бутиловым) и растительными маслами осуществляется для улучшения совместимости этих смол с другими смолами (алкидными, эпоксидными, акриловыми и др.), а также для улучшения эксплуатационных свойств лаков и красок. В результате бутанолизации феноло-формальдегидных смол последние приобретают следующее строение

Продукты бутанолизации поликонденсата дифенилолпропана с формальдегидом получаются путем этерификации бутанолом тетраалкоголя дифенилолпропана. Полученный продукт состоит из смеси три- и тетрабутилпроизводных тетраметилолдифенилолпропана:

$$CH_{9}C_{4}OH_{2}C - CH_{2}OC_{4}H_{9} \qquad H_{9}C_{4}OH_{2}C - CH_{2}-O-C_{4}H_{9}$$

$$CH_{3}-C-CH_{3} \qquad CH_{3}-C-CH_{3}$$

$$H_{9}C_{4}OH_{2}C - CH_{2}OC_{4}H_{9}$$

$$OH$$

Бутанолизированные продукты конденсации трикрезола с формальдегидом, а также одноименные продукты, получаемые из смеси ксиленолов и фенола с формальдегидом, приобрели очень важное значение для изготовления покрытия на основе эпоксидно-феноловых композиций. Бутанолизация феноло-формальдегидных смол позволяет получать смолы на основе обычного фенола, совмещенного с тунговым маслом.

√Работа № 15

Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой среде (получение новолака)

Исходное сырье

Фенол, формалин (40%-ный раствор), концентрированная НС1. Приборы: колба круглодонная (емкостью 500 мл) с обратным холодильником;

водяная баня; термометр на 150°; электроплитка.

Реакция проводится в приборе, показанном на рис. 13. Навески 37,6 г фенола и 15 г 40%-ного раствора формалина помещают в круглодонную колбу и взбалтывают до полного растворения фенола. Затем добавляют 0,5 г концентрированной HCl, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при 90—100° до резкого разделения смоляного и водного слоев. Содержимое колбы сливают в фарфоровую чашку, дают отстояться и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в чашке жидкую смолу промывают теплой водой до нейтральной реакции (проба по метилоранжу) и высушивают при обычном давлении, постепенно повышая температуру смолы до 200°.

Показатели готового продукта

Темпера	typa	n pa	зм	ягч	ени	я по	Kp	ем	ep		Ca	p-	
нову		•								:		٠.	90—95°.
Раствор	имос	ть	в	СПИ	рте	или	аце	то	не			٠	полная.
													2-5%.

V Работа № 16

Поликонденсация фенола с формальдегидом (получение резола)

Исходное сырье

Фенол, формалин (40%-ный раствор), аммиак (25%-ный раствор). Приборы: колба круглодонная (емкостью 500 мл);

шариковый холодильник;

водяная баня;

термометр на 150°.

В круглодонную колбу (рис. 13) помещают 17,5 г фенола, 17,75 г 40%-ного формалина и 1,5 г 25%-ного аммиака. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником, поддерживая температуру 90°. Примерно через полчаса содержимое колбы мутнеет и разделяется на два слоя: верхний — водный и нижний — смоляной. Нагревание продолжают еще 1 час, переливают содержимое колбы в фарфоровую чашку, охлаждают и сливают верхний слой. Полученный продукт промывают водой до

нейтральной реакции на лакмус, добавляют 3—5 мл спирта и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50—65° и остаточном давлении 400—500 мм рт. ст. По мере обезвоживания полимер становится прозрачным. Высушенный полимер (резол) выливают в пробирку и нагревают в термостате при постепенном повышении температуры от 60 до 120° до полного отвердевания, т. е. до превращения в резит.

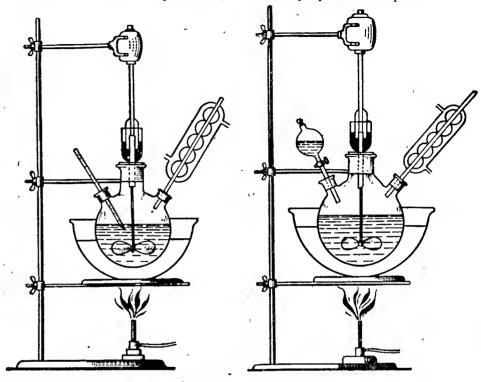


Рис. 13. Колба с мешалкой и обратным холодильником для получения феноло-формальдегидных смол

Рис. 14. Колба с капельной воронкой, мешалкой и холодильником для получения модифицированных феноло-формальдегидных смол

Показатели готового продукта

Содержание свободного фенола 0,5—1,0%. Степень отвердевания экстрагированием . . . 80—90%.

Работа № 17

Синтез феноло-формальдегидной смолы (эмульсионной) на п-третичном бутилфеноле

Исходиое сырье

П-третичный бутилфенол								18,32
NaOH (10%-ный раствор)							:	3,66
Формалин								18,32
H ₂ SO ₄ (10%-ный раствор)								4,74
Вода	•							54,96
							_	100%

Поливиниловый спирт — 1% от п-третичного бутилфенола (добавляется в виде 10%-ного раствора).

Карбоксиметилцеллюлоза — 1% от п-третичного бутилфенола (добавля-

ется в виде 5%-ного раствора).

Приборы: колба с мешалкой, с прямым и обратным холодильником; делительная воронка;

стакан фарфоровый; баня водяная;

термометр на 150°;

вакуум-насос:

электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 105 г воды, 0,35 г поливинилового спирта (10%-ный раствор) и 0,35 г карбоксиметилцеллюлозы (5%-ный раствор). Температуру поднимают до 95—96° и вносят 35 г парабутилфенола. Выдерживают 20—30 мин. для стабилизации эмульсии.

При температуре 95—96° постепенно вносят 35 г формалина и, хорошо перемешав, начинают вводить 7 г 10%-ного раствора щелочи. Щелочь подается постепенно. Конденсацию ведут в течение 3 час. После окончания процесса конденсации смесь охлаждают до 45° и подкисляют 10%-ным рас-

твором серной кислоты в количестве 9 г.

Для отделения верхнего слоя конденсат переносят в делительную воронку и оставляют стоять примерно 3 час. Отмывку смоляного конденсата производят на делительной воронке горячей водой до прекращения реакции промывных вод с BaCl₂ (разрушение эмульсии при промывке можно осуществить добавлением раствора щавелевой кислоты).

После промывки конденсат должен иметь рН=6,3-6,7. Затем конденсат подвергают вакуум-сушке. После сушки смолу нагревают под вакуумом при 130—140° до тех пор, пока температура размягчения смолы не станет выше 50°. Готовую смолу выливают на противень.

Показатели готового продукта

Температура размягчения Растворимость в этиловом спирте (1:1) . . полная.

Работа № 18

Синтез феноло-формальдегидной смолы, модифицированной тунговым маслом

Исходное сырье

Фенол	26,84
Формальдегид	
Аммиак жидкий синтетический	6,29
Бутанол	30,40
Тунговое масло	
Ксилол	7,68
	100%

Приборы: колба с мешалкой, холодильником и капельной воронкой (рис. 14);

> термометр; вакуум-насос; масляная баня; электроплитка.

Смола представляет собой бутанолизированный диметилолфенол, модифицированный тунговым маслом. Часть метилольных групп через простую эфирную связь соединена с бутанолом. Тунговое масло при высокой температуре присоединяется к молекуле фенольной смолы с образованием хромановых колец.

В реакции участвуют 1 моль фенола и 2 моля формальдегида.

$$OH \longrightarrow OH$$

$$+ 2CH_2O \longrightarrow CH_2OH$$

$$CH_2OH$$

Эта реакция происходит в присутствии основного катализатора аммиака, который способствует присоединению формальдегида к фенолу. Процесс обезвоживания смолы под вакуумом необходим для реакции конденсации:

OH OH OH

$$CH_2$$
 CH_2 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

Для отгонки воды и достижения необходимой вязкости к смоле прибавляют бутанол. Бутанол необходим также для смягчения реакции с тунговым маслом и для предохранения продукта от свертывания при прибавлении масла.

$$H_{9}C_{4}OH_{2}C$$
 CH_{2}
 CH_{2}
 $CH_{2}OC_{4}H_{9}+H_{2}O$
 $CH_{2}OH$
 $CH_{2}OH$

1/28*

Тунговое масло реагирует с феноло-спиртами по следующей схеме:

$$\begin{array}{c}
CH_2OH \\
CH_2OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CC \\
CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CC \\
CH_2
\end{array}$$

, Здесь имеет место образование хроманового кольца. Получается продукт, обладающий ценными свойствами для лаков. Пленка высыхает без морщин

и узоров.

В колбу отвешивают 50 г формалина и разбавляют водой до 30%-ной концентрации. Затем добавляют 0,1 г 25%-ного раствора аммиака. Смесь тщательно перемешивается при температуре 18—20°. Затем в другую колбу помещают фенол (30 г) и при температуре 65° перемешивают до полного его расплавления, после чего при указанной температуре в течение 30 мин. в колбу вносят ранее приготовленную смесь формалина с аммиаком (65% от всего количества формалина). Включается вакуум и смола обезвоживается при возможно низкой температуре (40—45°) и остаточном давлении 25— 40 мм рт. ст. Обезвоживание производится до тех пор, пока капля смолы, взятая на стекло, не станет совершенно прозрачной и не мутнеющей при охлаждении.

В конце вакуум-отгонки, когда отогнано расчетное количество воды, находящейся в формалине, отбираются пробы для определения вязкости. Вязкость неразбавленного продукта должна быть 18-20 сек. по ВЗ-4

при 20°.

После установления вязкости при температуре 65° в смолу в течение 15 мин. вносится вторая порция смеси формалина и аммиака (оставшиеся 35%). Снова производится обезвоживание под вакуумом при температуре 40—55° до вязкости смоды, равной 5—6 мин. по ВЗ-4 при 20° (без разбавления).

Примечание. После загрузки второй порции смеси формалина и аммиака вязкость определяется часто.

При недостаточном вакууме или при слишком длительном обезвоживании вязкость смолы может оказаться значительно большей. Увеличение вязкости выше 9 мин. может привести к желатинизации смолы во время ее дальнейшей обработки с бутанолом и тунговым маслом при высокой температуре.

К обезвоженной смоле добавляется 40 г бутанола при температуре 40— 50°. Смесь тщательно перемешивается, затем фильтруется через марлевый

фильтр.

Очищенный конденсат помещают в колбу и добавляют бутанольный раствор тунгового масла в количестве 13,3 г и 6,7 г бутанола. Смесь перемешивается при температуре 40—55°. После этого приступают к медленной отгонке бутанола и образующейся реакционной воды. Первые капли дистиллята начинают появляться при температуре около 105—110°. После отгона 60% дистиллята начинают брать пробы на вязкость.

По достижении вязкости 2—2,5 сек. в смолу вводится 18 г ксилола при температуре 125—130° и определяется сухой остаток готового про-

дукта.

and the second of the second o
Показатели готового продукта
Вязкость по В3-4 при 20° в толуоле
(1:1)
Сухой остаток (высушенный в тече-
ние 2 час. при 170°) 40—55%.
рН водной вытяжки из смеси с по-
варенной солью 6—6,5.
Работа № 19
Получение крезоло-формальдегидной смолы
Исходное сырье
Трикрезол 47,6
Фсрмалин (30%-ный) 47,4
Аммиак (25%-ный) 5.0

Приборы: колба круглодонная с мешалкой и обратным холодильни-

термометр;

баня водяная или масляная;

делительная воронка;

вакуум-насос;

электроплитка.

Вначале в колбу вносят половину трикрезола (122 г) и нагревают до 80—90°. При этой температуре при перемешивании вводят смесь формалина 109,5 г (44% от общего количества) и аммиака 12,3 г (50% от общего количества). Смесь вводят в течение 20 мин. Температуру следует держать не выше 65°. Затем при 65° добавляют остаток трикрезола (122 г), оставшиеся 12,2 г аммиака и 97,2 г формалина (40% от общего количества) в течение 30 мин. И, наконец, по окончании внесения смеси вводят оставшиеся 41,8 г 16%-ного формалина. Процесс конденсации ведут при 65-70° до исчезновения запаха формалина в отобрачной пробе, что достигается примерно за 2 час.

По окончании реакции конденсации мешалку останавливают и реакционная масса в течение 30 мин. разделяется на два слоя: верхний — водный и нижний — смоляной. Воду сливают с помощью сифона, смолу сушат под вакуумом при 60—70° и разрежении 650—700 мм рт. ст. Сушка ведется при перемешивании и заканчивается по достижении прозрачности смолы, что определяется пробой на стекле. После окончания сушки смолу быстро нагревают до 80—85° и выдерживают 3—5 мин.

Смоду сливают в противни тонким слоем.

Показатели готового продукта

Температура размягчения по Кремер—Сарнову

Работа № 20

Синтез тетраалкоголя дифенилолпропана (продукта конденсации дифенилолпропана

$$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \begin{array}{c} -\text{CH}^3 \end{array} \end{array} \hspace{-0.5cm} \text{OH}$$

и формальдегида при соотношении 1 моль: 4молям)

Этот продукт используется для получения бутанолизированных фенолоспиртов.

Исходное сырье

Дифенилолпропан							53 ,3
Формальдегид (100%-ный)			•				28,0
Едкий натр (100%-ный) .							18,7
• •							100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;

вакуум-воронка;

стакан;

водяная и масляная баня;

термометр;

вакуум-насос;

электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят 280 г формалина (30%-ного) и включают мешалку. При температуре 20° медленно, в течение 1 час., вводят 160 г дифенилолпропана. После этого смесь охлаждается до 18° и при этой температуре через воронку очень медленно в нее вводится 170 г раствора едкого натра (33%-ного). Затем температура поддерживается на уровне 25°. Цвет реакционной смеси постепенно переходит из слабо-желтого в темно-красный. По окончании внесения едкого натра конденсация продолжается еще 12 час. в условиях непрерывного перемешивания при температуре не выше 20—25°.

По окончании конденсации жидкость фильтруют и оставляют для созревания. Процесс отстаивания (созревания) сводится к выдерживанию щелочного конденсата при температуре не выше 25° в течение 10 дней.

Осаждающаяся во время созревания смолы муть в отстойнике периодически отделяется от основного раствора, так что щелочной конденсат после 10 дней отстаивания становится совершенно прозрачным и принимает темно-красный цвет. Удельный вес раствора составляет примерно 1,14—1,21 (при 20°), а щелочность раствора (индикатор метилоранж) находится в пределах 8,0—9,2%.

После 10-дневного отстаивания щелочной конденсат подкисляют (ней-

трализуют) раствором серной кислоты 50%-ной концентрации.

После вызревания щелочной конденсат дифенилолпропана — тетраалкоголь псмещают в колбу, снабженную мешалкой и термометром, и пускают мешалку. При температуре 25° медленно, в течение 3—4 час., вводится 50%-ный раствор серной кислоты. Температура при этом иногда повышается на 5—6°. Тогда реакционную смесь охлаждают до 25—30° и подкисление продолжают до тех пор, пока величина рН не достигнет 6,3—6,7.

К концу подкисления (H₂SO₄ вводится не на все рассчитанное количество, а несколько меньше) кислотность проверяется по индикатору (универсальный «Идеал») или титрованием водного слоя (на 10 г водного слоя расходуется 10 мл 0,5 н. NaOH). Если почему-либо было введено больше серной кислоты, чем полагается для достижения рН=6,3—6,7, то добавляется щелочной конденсат, часть которого оставляют для этой цели в начале подкисления. Если же такого нет, то вводят 33%-ный раствор щелочи до точного установления на точную концентрацию ионов Н. К концу подкисления конденсата температуру необходимо поддерживать 30—32° (точно) для того, чтобы удержать образующийся при подкислении сернокислый натр (Na₂SO₄) в растворе и тем самым содействовать выпадению тетраалкоголя дефинилолпропана. По окончании процесса подкисления водный слой быстро отделяют от кристаллической массы с помощью декантации.

Тетраалкоголь дифенилолпропана представляет собой аморфную массу желтоватого цвета. В некоторых случаях тетраалкоголь получается в виде жидкой массы.

Промывка тетраалкоголя ведется в колбе при перемешивании. Обезвоживание и дальнейшая промывка продолжается на вакуум-фильтре до отсутствия ионов SO''_4 (проба на $BaCl_2$). Влажная масса переносится на противень.

Сушка тетраалкоголя дифенилолпропана производится при температуре $45-50^{\circ}$ в вакуум-эксикаторе. Температура плавления сухого продукта $116-122^{\circ}$, выход кристаллически аморфной массы 100%, считая на дифенилолпропан.

Показатели готового продукта

Внешний вид — аморфный порошкообразный продукт серого или

розового цвета или вязкая масса темного цвета.

Температура плавления тетраалкоголя дифенилолпропана 116—122°. Тетраалкоголь дифенилолпропана должен растворяться в ксилоле и толуоле.

Работа № 21

Синтез максимально бутанолизированного тетраалкоголя дифенилолпропана — МБП (продукта бутанолизации тетраалкоголя дифенилолпропана)

Исходное сырье

Тетраалко	ro	ль	Į	ĮИĠ	þei	ΗИЈ	пo.	ın	pO	паі	на				•	•	•	•			38,5
Бутанол		·	•			•				•	٠	•	•	•′	•	•	•	•	•,	••	61,5
						•														-	100%

Приборы: колба, снабженная мешалкой;

холодильник; термометр;

баня масляная;

электроплитка.

Вначале в колбу вносят первую порцию бутанола —150 г, включают обогрев и мешалку, затем небольшими порциями вводят 150 г измельченного тетраалкоголя дифенилолпропана. Процесс ведут при температуре 90—95°. При этой температуре весь тетраалкоголь дифенилолпропана переходит в раствор, который должен быть совершенно прозрачным. В случае присутствия мути или кусочков раствор в горячем виде быстро фильтруется, заливается снова, и процесс продолжается с чистым раствором. Величина рН чистого раствора должна быть 6—6,5. В случае отклонения от указанной величины рН добавляется 50%-ная серная кислота или 33%-ный раствор щелочи.

После достижения нужной величины pH температуру реакционной массы доводят до 102—105° и поддерживают ее в течение нескольких часов. Затем температуру медленно поднимают до 112° и ведут отгон дистиллята. Общее количество дистиллята за этот период должно составлять 50—54 мл,

из них бутанола 18-40 мл, а воды 13-14 мл (примерно).

Далее вносится вторая порция бутанола в количестве 45 г. Смесь при этом несколько охлаждается и температура падает до 100—102°, но быстро опять поднимается до 112° и процесс бутанолизации проводится далее.

емпература при этом опять медленно поднимается, достигая 122°. Общее оличество дистиллята за этот период составляет около 16 мл, из них бутаол 12—13 мл, а вода 3,0—3,2 мл. После этого добавляется третья порция утанола в количестве 5 г и смесь подвергается дальнейшей дистилляции. емпература в третьей стадии процесса постепенно поднимается и достипет максимальной температуры 150°.

На первых двух стадиях протекает основной процесс бутанолизации, а третьей стадии происходит дополнительная бутанолизация с отгоном изытка бутанола. При этом реакционная вода в дистилляте должна почти

гсутствовать.

Четвертая стадия процесса заключается в отгоне следов бутанола из еакционной массы под вакуумом. Для этой цели смесь охлаждают до)—75° и приступают к отгонке, постепенно поднимая температуру до 115° разрежая вакуум до 500—700 мм. Вязкость смолы в растворе ксилола : 1) по ВЗ-4 12—17 сек.

Ѓосле отгонки бутанола готовая смола при температуре не ниже 60° ильтруется через 2—3 слоя марли. Выход готового продукта долженыть 130—140% (считая на тетраалкоголь дифенилолпропана).

Показатели готового продукта

одержание бутоксильных групп	.2—20 сек.
силольный раствор должен разбавляться бензином в соот-	1:1.
ухой остаток	менее 02%.
вещество	полная.

4. Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы представляют собой продукты конденсации эпиклоргидрина и бис-фенолов и содержат в своей цепи реакционноспособные
идроксильные и эпоксидные группы. Наибольшее распространение полуили эпоксидные смолы, синтезированные из дифенилолпропана и эпихлоридрина. Эти смолы используют для получения покрытий без каких-либо
подифицирующих добавок, не считая отвердителя (гексаметилендиамина).
Опоксидные смолы можно эфиризировать непредельными жирными кислоами, а также кислотами растительных масел.

Эпоксидные эфиры ненасыщенных жирных кислот применяются для аготовления лакокрасочных материалов, высыхающих при нормальной емпературе. Для получения покрытий воздушной и горячей сушки можно применять эпоксидные смолы, совмещенные с полиамидными, а также с утанолизированной феноло-формальдегидной смолой. Для этой же цели огут быть использованы и реакционноспособные феноло-формальдегидные смолы. Последние, равно как и меламино-формальдегидные смолы, пвляются отвердителями эпоксидных смол при повышенной температуре 180—190°). В качестве отвердителей эпоксидных смол используются диизоцианаты, например толуилендиизоцианат. Схема реакций образования опоксидных смол из дифенилолпропана и эпихлоргидрина может быть выражена следующим образом: вначале, при ведении реакции в щелочной среде, получается диглицидный эфир

$$2\text{CICH}_2\text{-CH--CH}_2\text{+HO--} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{-C} \\ \text{-CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{NaOH} \\ \text{-CH}_3 \end{array}$$

Если полученный диглицидный эфир дифенилолпропана нагревать дальше в щелочной среде с дифенилолпропаном, то происходит линейный рост полимера:

СН₃—СН—СН₂О—СН₂—СН—СН₂+
$$+(n-1) HO$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_2$$

$$-CH_2$$

$$-CH_2$$

$$-CH_2$$

$$-CH_3$$

$$-CH_2$$

$$-CH_3$$

$$-CH_2$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_3$$

$$-CH_4$$

В результате реакции образуется смесь полимергомологов со значением n от 2 до 10. Напомним, что содержание пропиленоксидных групп — CH_2 —CH— CH_2 в эпоксидной смоле, выраженное в процентах, носит

название эпоксидного числа. При проведении реакции образования эпоксидных смол необходимо следить за тем, чтобы не было гидролиза эпихлоргидрина, вызываемого избытком щелочи, с образованием ангидроглицерина и эфира глицерина. Гидролиз протекает по эпоксидной группе с образованием гидроксильной; кроме того, может иметь место полимеризация по эпоксидной группе. Эпоксидные смолы получаются с молекулярным весом от 450 до

800. Смолы с низким молекулярным весом представляют собой вязкие кидкости, а смолы с большим молекулярным весом — твердые продукты, кмеющие температуру плавления до 150°. При синтезе низкомолекулярных поксидных смол берут двойное количество эпихлоргидрина по отношению дифенилолиропану. Для получения эпоксидных смол с большим молекулярным весом на 1 моль дифенилолиропана нужно взять от 1,05 до 1,6 колей эпихлоргидрина. Синтез эпоксидных смол с повышенным молекулярным весом осуществляется методом сплавления низкомолекулярной поксидной смолы с дифенилолиропаном при температуре 170—200°. Для отвердевания эпоксидных смол в большинстве случаев применяют алифатические первичные амины: этилендиамин, гексаметилендиамин, полиэтилентолиамин и др. При отвердевании происходит размыкание эпоксидного сольца с образованием химической связи между линейными макромолекумами. При этом водородные атомы аминогрупп образуют с кислородом поксидных групп новые гидроксильные группы (отмечены пунктиром):

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}R\text{-O} \\ \text{NH} \quad | \text{OH} | \\ \text{CH}_2)_m \\ \text{NH} \quad | \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}R\text{-O} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_6 \\ \text{CH}_7 \\ \text{CH$$

Значение R см. на стр. 105). Дальнейшая реакция приводит к образованию оединения пространственного строения. Количество диамина, применяею для отвердевания эпоксидной смолы, должно быть стехиометрическим. (иамины добавляются к растворам эпоксидных смол непосредственно перед использованием. Эпоксидные смолы с повышенным молекулярным веом могут быть отверждены двухосновными кислотами и фосфорной кислоой. Если эпоксидные смолы отверждаются феноло-формальдегидными молами, то процесс идет при 175—180°, чаще в присутствии фосфорной ислоты. При этом количество вводимой феноло-формальдегидной смолы южет доходить до 70% от веса эпоксидной смолы.

Для нужд лакокрасочной промышленности химической промышленнотью выпускаются следующие марки эпоксидных смол: Э-40, Э-41, Э-44, Э-30, -30T, а также эмульсионные эпоксидные смолы Э-33, Э-15, Э-05 и Э-10.

Работа № 22 Получение низкомолекулярной эпоксидной **смолы**

Исходное сырье

					в вес. %	в молях
Дифенилолпропан					47,84	1
Эпихлоргидрин					35,88	1,85
NaOH (технический 100%-ный)		•	•	•	16,28	1,94

100%

Приборы: колба с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой; термометр; баня водяная.

Изготовление смолы производится в колбе, снабженной мешалкой и обогреваемой водяной баней. В нее вносят 179 г эпихлоргидрина и 239 г дифенилолпропана, массу тщательно перемешивают и через капельную воронку добавляют равномерной струей в течение 2 час. первую порцию щелочи —81,1 г (65% от общего количества) в виде 15%-ного водного раствора. При этом нужно следить, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 85° (реакция экзотермична).

После введения первой порции щелочи проводят конденсацию в течение 1 час. при температуре 55—65°, затем вводят вторую порцию щелочи — 27,5 г (22% от общего количества) в течение 15—20 мин. и проводят конденсацию в течение часа при температуре 65—70°. Третью порцию щелочи (13% от общего количества) вводят сразу и проводят конденсацию в течение

45 мин. при температуре 70—75°. По окончании конденсации в колбу заливают воду, содержимое нагревают до 60—70° и массу перемешивают в течение 15—20 мин. После выключения мешалки смола оседает на дно в течение 20—30 мин. Воду с осадка смолы сливают при помощи сифона и повторяют промывку декантацией 3—5 раз. Промытую смолу растворяют в толуоле (в соотношении 1:1), продувают СО₂ в течение 30—40 мин. до нейтральной реакции по фенол-

фталеину, дают отстояться раствору в течение 5—8 час. и водный отстой сливают.

Раствор смолы в толуоле подвергают вакуум-отгонке (отгоняется

азеотропная смесь воды с толуолом) при температуре 50—75° и остаточном вакууме 100—150 *мм рт. ст.* После удаления воды раствор охлаждают до 30° и фильтруют. Профильтрованный раствор смолы в толуоле снова вводят в колбу и из раствора смолы отгоняют толуол при температуре 60—110° и остаточном вакууме 100—150 *мм рт. ст.* Смолу с вязкостью 25—27 сек. (по ВЗ-4 при 20°) сливают в тару.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачная вязкая смола от желтого до коричневого цвета.

Эпоксидное число									٠.								от 15 до 20%.
Число омыления																	не выше 0.
Сухой остаток .	•	•						•		•	•	•	•	•	•	•	не ниже 92%.
Смола растворима.	(1	:	l)	В	TO.	пу	ОЛ	e i	ил:	И	ац	ет	OH	е	•		

Работа № 23

Получение эпоксидной смолы среднего молекулярного веса

Исходное сырье

			Вари	ант
			Ι -	H
Эпоксидная смола (низкомолекулярная)* .			9 3,5	90,0
Дифенилолпропан				10,0
Zinpenintonia v i i i i i i i i i i i i i i i i i i			100%	100%

^{*} Эпоксидное число может колебаться от 15—16% до 19—20% (см. работу № 22).

Триборы: стакан фарфоровый;

мешалка; термометр;

электроплитка или газовая горелка.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, отвешивают 93,5 г предварительно нагретой эпоксидной смолы (низкомолекулярной) и 6,5 г цифенилолпропана. Массу нагревают при непрерывном перемешивании до 70—180° и выдерживают при этой температуре в течение 4 час.

Процесс ведут до достижения температуры размягчения смолы «по кольцу и шару» 73—82° и степени полимеризации не ниже 30%. Смолу

ливают на противень.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачная смола желтого цвета	ž
Эпоксидное число	.9-12 %
Температура размягчения по «кольцу и шару»	.73—82°.

Работа № 24

Получение эпоксидной смолы более высокого молекулярного веса

Исходное сырье

				Bapı	иан	IT
				I Î		ΙΙ
поксидная смола (низкомолекулярная)*				88,0		82,0
Д ифен ило лпропан				12,0		18,0
Гриэтаноламин (катализатор)				_		
-			-	100 %	-	100%

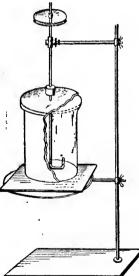


Рис. 15. Прибор для получения эпоксидных смол. Фарфоровый стакан с мешалкой и крышкой

 Π р и б о р ы: стакан фарфоровый с мешалкой; термометр;

газовая горелка или электро-

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой (рис. 15), вносят 88 г предварительно разогретой эпоксидной смолы (низкомолекулярной) и 12 г дифенилолпропана, затем вводят катализатор триэтаноламин (расчетное количество). Смолу нагревают при непрерывном перемешивании до 160—170° и выдерживают при этой температуре до температуры размягчения по «кольцу и шару» 88—98°. Скорость сополимеризации определяют по плите. Она должна быть не ниже 30 сек. Смолу сливают на противень.

Показатели готового продукта

нешний вид –	– прозрачна	я смола от	г светло- ;	до те	мно-ж	елтого	цвета.								
поксидное чи															
емпература ра	змягчения г	ю «к <mark>о</mark> льцу	и шару»				. 88—98°.								

^{*} Эпоксидное число 15—16%; 19—20% (см. работу № 22).

Работа № 25

Получение высокомолекулярной эпоксидной смолы

Исходное сырье

						· CA	ОД	110			,,,,		•						Эпоксид	ое число	
																		1	5 - 15,9	19-19,9	9"
Эпоксидная смола	(c	юл	ep	жа	нь	iei	И	хл	op	a :	не	бо	ле	ee	0,	29	6)	78	74	
Дифенилолпропан	`			1-						•							•	•	22	26	
Триэтаноламин .																				—	
																			100%	100%	

Приборы: фарфоровый стакан с крышкой;

баллон с СО2;

мешалка; термометр;

электроплитка или газовая горелка.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, помещают 78 г предварительно нагретой эпоксидной смолы (низкомолекулярной), 22 г дифенилолпропана и триэтаноламин. Массу нагревают при непрерывном перемешивании до 145—150°. При этой температуре проводят выдержку под током инертного газа до температуры размягчения по «кольцу и шару» 94—96°.

Смолу быстро сливают на противень.

Показатели готового продукта -

Температура размягчения по «кольцу и шару»			• ~		•	٠	.95—105°
Эпоксидное число		•	•	•	-	•	. 1—3%.
Удельный вес			•				. 1,19.

Работа № 26

Получение модифицированной эпоксидной смолы (1-й вариант)

Исходное сырье

Раствор полиэфирной смолы (66,7%-ный) (см. раб. № 4)	23,51
	100%

Приборы: колба с обратным холодильником; термометр;

баня масляная; электроплитка.

В колбу с мешалкой вносят 23,3 г эпоксидной смолы (низкомолекулярной), добавляют 46,7 г ксилола и смесь перемешивают до полной однородности. Для модификации в колбу вносят 130 г 66,7%-ного раствора глифталевой смолы (см. раб. № 4), затем включают мешалку и обогрев. Процесс взаимодействия указанных смол ведут в колбе с обратным холодильником при температуре кипения ксилола не выше 150°. Процесс считается законченным, когда кислотное число будет не более 5 и вязкость в пределах 30—45 сек. по ВЗ-4 при 20°. Раствор фильтруется через фланель или асбестовую вату.

,	Показатели готового		and the soul
	Сухой остаток		$45\pm2\%$.
	Эпоксидное число (считая на сухое)		. не более 3%
	Кислотное число (считая на сухое)		. не более. 4,5 <i>мг</i> КОН.
		•	4,0 Mc 1\O11.

Работа № 27.

Получение модифицированной эпоксидной смолы (2-й вариант)

Исходное сырье

Раствор полиэфира (66,7%-ный) (см. раб.		
№ 5)	6 5,0	
лекулярная (см. раб. № 22)	35,0	
	100%	

Приборы: колба с обратным холодильником; термометр:

> баня масляная: электроплитка.

Сначала приготовляют раствор эпоксидной смолы (низкомолекулярной) в колбе с мешалкой. В колбу отвешивают 46,7 г тетралина и 23,3 г эпоксидной (низкомолекулярной) смолы, затем смесь перемешивают до получения прозрачного однородного раствора. Прозрачность определяется пробой на стекле.

Для модификации смолы в колбу вносят 70 г 66,7%-ного раствора опоксидной (низкомолекулярной) смолы и 130 г раствора полиэфира. Процесс ведут при температуре 145—150°. Реакция считается законченной, если кислотное число будет не более 3 мг КОН (считая на сухое). При этом вязкость полученной смолы должна быть в пределах 8—11 мин. по ВЗ-4 гри 18—20°.

Раствор фильтруется через фланель или асбестовую вату.

Показатели готового продукта

Сухой остаток				$66 \pm 2\%$.
Кислотное число не более .		_	_	3 ME KOH.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°				811 мин.

Работа № 28

Получение низкомолекилярной эпоксидной смолы (эмульсионной)

Исходное сырье

Дифенилолпропан	В	молях 1	На 100%-ное сырь е 20.27	Bec. % 20,23
Эпихлоргидрин Едкий натр (100%-ный)		1,33	10,95 5,44	11,14 36,20
Вода водопроводная .	•		63,34	32,43

Iриборы: реактор с мешалкой, обр**ат**ным холодильн**иком** и кап**ел**ьн**ой** воронкой;

баня водяная; термометр до 100°: воронка Бюхнера; электроплитка.

В реактор помещают 324 г дифенилолпропана, 178 г 98%-ного эпих доргидрина, включают мешалку и поднимают температуру до 50°. Смесь перемешивают до получения однородной массы, после чего вносят 13 г 5%-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы и 519 г воды. Реакционная масса перемешивается при 50° 15 мин., затем постепенно в течение 40 мин. через капельную воронку вводят 579 г 15%-ного раствора NaOH.

В процессе введения щелочи температура смеси в колбе не должна быть выше чем 50°. По окончании внесения раствора едкого натра реакционную массу нагревают до 90° и при этой температуре проводят конленсацию в продолжение 2 час. Затем содержимое колбы охлаждают до 25°. останавливают мешалку и дают реакционной массе отстояться в течение 15 мин. После удаления верхнего слоя (надсмольная вода) на воронке Бюхнера смолу промывают несколько раз водой, температура которой должна быть 20—25°.

В дальнейшем смолу измельчают в присутствии воды при 90—98° в соотношении 1:1,5 (считая на сухую смолу). Затем воду отделяют на воронке Бюхнера и промывание повторяют несколько раз. Отмытая смола сущится при температуре 30—35° до содержания в ней влаги не более 5%. Выход смолы должен составить 110—115% от внесенного дифенилолпропана.

Показатели готового продукта

Внешний вид — мелкие крупинки от кремового до светло-серого цвета в зависимости от цвета исходного дифенилолпропана.

Содержание влаги	не более 5%. 65—70°.
Эпоксидное число	9,0—11,0%.
Содержание водорастворимого хлора	не более 0,15%
Содержание общего хлора	не более 0,68%.
Реакция водной вытяжки (по фенолфталенну)	нейтр а льная.
Цвет 30%-ного раствора в этилцеллозольве по йодомет-	
рической шкале	9—12.
Удельный вес при 20°	1,15.

Смола растворяется в кетонах, эфирах, в бутиловом спирте и высших спиprax.

Работа № 29.

Получение эпоксидной смолы среднего молекулярного веса эмульсионным методом

Исходное сырье

Дифенилолпропан	• • •					24,87
Эпихлоргидрин				:		11.60
Едкий натр						5,27
Карбоксиметилцел	лю л оза			•		0,2 (от дифенилолпропана)
Вода \ .						58,26
. \						100.04

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником; баня водяная; воронка Бюхнера; термометр до 100° ;

электроплитка.

В колбу помещают 260 г дифенилолпропана, 123 г эпихлоргидрина и 50 г воды, включают мешалку и поднимают температуру до 50° (n*=200 об/мин.): Смесь перемешивают около 30 мин. до получения однородной массы, после чего добавляют 10,4 г 5%-ного раствора карбоксиметилцеллюлозы и 559 г воды. Реакционная масса перемешивается при 50° в течение 15 мин., после чего постепенно, в течение 40 мин. через капельную воронку вносят 458 г 12%-ного раствора едкого натра. В процессе подачи щелочи температура в колбе не должна быть выше 50°. После внесения раствора едкого натра реакционную массу нагревают до 90° и при этой температуре проводят конденсацию 2 час.

По окончании конденсации содержимое колбы охлаждают до 25°, останавливают мешалку и дают реакционной массе отстояться в течение 15 мин. После удаления верхнего слоя воды на вакуум-фильтре смолу промывают несколько раз водой, температура которой должна быть 20—25°. В дальнейшем смолу измельчают в смеси с водой (25—30°) в соотношении 1:1,5 (считая на сухую смолу). Затем воду отделяют на воронке Бюхнера и измельчение повторяют или промывают смолу горячей водой.

Отмытая смола сушится при температуре 45—50° до содержания в ней влаги не более 5%. Выход смолы должен составить 110—115% от внесенного дифенилолпропана.

Показатели готового продукта

Цвет от кремового до серс	ro.	•
Температура размягчения		 70—80°.
Эпоксидное число		 4.5-7.0%
Содержание хлора		 не более 0.1%
Содержание органического	хлора.	 не более 0.3%
Едкий натр		 · · · OTCVTCTBVeT.
Содержание влаги		 не более 5%
Удельный вес		 1,13.

Схема реакции получения эмульсионной смолы:

7 HO

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c} O \\ CH_{2} \\ CH_{2} \\ CH_{2} \\ CH_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} OH \\ -OCH_{2} - CH \\ -OCH_{2} - CH \\ \end{array}$$

$$-CH_{2}O \longrightarrow -CH_{3} \longrightarrow -CH_{2}-CH_{2}+8NaCl+8H_{2}O$$

$$-CH_{3} \longrightarrow -CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}+8NaCl+8H_{2}O$$

Работа № 30

Получение высокомолекулярной эпоксидной смолы (из эмульсионной)

Исходное сырье

Эмульсионная эпоксидная смола	(см.	раб.	№	28)								88,55
Дифенилолпропан (очищенный) Пиперидин	• •	• •	• •		•	• '	•		•	•	•	11,45
	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•		100%

Приборы: колба с мешалкой, воздушным холодильником и приспособлением для пропускания азота:

баллон с азотом;

капельная воронка;

термометр;

электроплитка.

Эпоксидную смолу получают в колбе, снабженной мешалкой и воздушным холодильником, который имеет приспособление для пропускания азота в реакционную массу.

В колбу вносят 177,1 г эпоксидной эмульсионной смолы (низкомолекулярной) и в течение 30 мин. в массу смолы пропускают азот для удаления воздуха из колбы. Затем поднимают температуру до 90°, включают мешалку и выдерживают массу при 90—110° в течение 30 мин. для удаления остаточной влаги из смолы. По прекращении вспенивания реакционную массу охлаждают до 85—90° и добавляют через капельную воронку 0,177 г пиперидина. Затем поднимают температуру до 150° и постепенно в течение 30 мин. вносят 22,9 г дифенилолпропана. К концу внесения, в виду экзотермичности реакции, температура поднимается до 180°. Сплавление смолы с дифенилолпропаном проводят при 170—175° до достижения температуры размягчения 115—125° по «кольцу и шару». Смолу при 160—170° сливают на противень.

Показатели готового продукта

4	Температура размягчения по «кольцу и шару»	118—125°·
	Эпоксидное число	1,5-2,5%.
	Растворимость в ксилоле и целлозольве	полная.

Реакции могут быть представлены следующей схемой:

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & OH \\
CH_2 & CH - CH_2O \\
\hline
CH_3 & OCH_2 - CH - CH_2 \\
\hline
CH_3 & OCH_2 - CH - CH_2 + CH_2 + CH_3 \\
\hline
CH_3 & OCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \\
\hline
CH_3 & OCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \\
\hline
CH_3 & OCH_2 - CH_2 - CH_2$$

^{*} Здесь п — число оборотов мешалки.

Полученная смола дополнительно реагирует с дифенилолпропаном но схеме:

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2-CH-CH_2O \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_3 \\ -OCH_2-CH- \end{array}$$

$$+ nHO \langle CH_3 \rangle CH_3 \rangle COH \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2 \\ CH \\ CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_5 \\ CH_5 \\ CH_5 \\ CH_5 \\ CH_6 \\ CH_7 \\ CH_7 \\ CH_7 \\ CH_8 \\ CH_7 \\ CH_8 \\$$

Одновременно проходит полимеризация по эпоксидной группе и присоединение эпоксидной группы к вторичному гидроксилу смолы.

Получение эпоксидных эфиров в среде растворителя

Исходное сырье

Жирные кислоты льняного масла		5,7	5,7
		37,7	
Жирные кислоты дегидратированного каст масла (с кислотным числом не менее 17	70)		37 ,7
Эпоксидная смола (с эпоксидным число (см. раб. № 24)	No 29) .	56,6 —	56 ,6

Приборы: колба с мешалкой и холодильником:

аппарат Дина—Старка; баня масляная; баллон с СО₂; электроплитка.

В колбу вносят мелко раздробленную эпоксидную смолу, жирные кислоты растительного масла и ксилол. Колбу закрывают, подают слабый ток углекислоты и начинают нагрев на масляной бане. По достижении температуры 130—140° включают мешалку и массу размешивают. Затем продолжают постепенно (в течение 1—1,5 час.) нагревать до 190—195° и при этой температуре выдерживают смесь до тех пор, пока она не перестанет пениться. Далее температуру поднимают до 220—230°, выдерживают массу до достижения требуемого кислотного числа (не более 8 мг КОН) и скорости полимеризации 15—18 сек. (проба на плите).

Отгоняющиеся во время реакции пары ксилола и реакционной воды конденсируются в холодильнике и стекают в ловушку аппарата Дина—Старка, в которой вода собирается в нижней части; ксилол по переливной трубке возвращается в реакционную колбу. После окончания процесса этерификации температуру снижают до 130—140°, добавляют ксилол и размешивают в течение часа до получения однородного раствора.

Эпоксиэфир фильтруют через фильтр из асбестовой ваты.

Показатели готового продукта

Ниже приводится схема реакции получения эпоксиэфиров:

II.
$$HC-CH_2$$
 HO $HC-CH_2$ $+ H_2O$ $O=C$ O O $+ H_2O$ $O=C$ R $O=C$ $C=O$ R R R

5. Азотсодержащие смолы (мочевино- и меламино-формальдегидные)

Мочевино- и меламино-формальдегидные смолы получаются в результате поликонденсации мочевины или меламина с формальдегидом. Общая схема процесса не изменяется, если вместо мочевины использовать тиомочевину. Исключительная реакционная способность формальдегида позволяет ему вступать в реакцию со многими органическими соединениями, имеющими подвижные атомы водорода, в частности с аминами и амидами. Протекание реакции мочевины с формальдегидом зависит от рН среды. В нейтральной или слабощелочной среде реакция на первой стадии протекает с образованием кристаллических моно- и диметилолмочевин:

При взаимодействии молекул монометилолмочевины между собой получаются полиметиленмочевины линейного строения:

Полученные продукты растворимы и неспособны самопроизвольно переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Диметилольные производные мочевины, вступая во взаимодействие между собой, образуют растворимую линейно-циклическую полиметиленмочевину следующего строения:

В том случае, когда мочевина с формальдегидом нагреваются в нейтральной или слабокислой среде (pH=5-7), происходит образование смолообразных гидрофильных продуктов, способных переходить в неплавкое стеклообразное состояние.

Первоначальные продукты этой реакции имеют линейное строение:

$$-N$$
—CO—NH—CH₂— N —CO—NH—CH₂— N —CO—NH—CH₂OH N —CH₂OH

в результате взаимодействия метилольных групп с водородом аминогрупп (NH) или путем возникновения эфирных связей между метиленовыми группами образуются пространственные структуры

Следовательно, при взаимодействии мочевины с формальдегидом получается смесь продуктов типа полиметилол- и полиметиленмочевины линейного, линейно-циклического и пространственного строения. Для превращения диметилолмочевины из водорастворимого продукта в продукт, растворимый в органических растворителях, ее этерифицируют высшими спиртами, например бутиловым. В качестве катализатора этерификации применяют различные кислоты: фосфорную, муравьиную, щавелевую и фталевую. Количество связанного бутанола в смоле колеблется от 0,5 до 1,0 моля на 1 моль диметилолмочевины. Схематично процесс образования бутанолизированной смолы можно представить следующим образом:

Такая смола получается при соотношении реагирующих компонентов 1 моль мочевины, 2 моля формальдегида и 1 моль бутанола. Можно полагать что строение мочевино-формальдегидной бутанолизированной смолы более сложно, чем это показано на схеме. В смоле имеются поперечные связи и очевидно могут образовываться шестичленные кольца. Четырехуглеродная алкильная цепь в бутоксиметилолмочевине оказывает влияние на уменьшение количества поперечных связей в смоле, на растворимость смолы в углеводородах и на совместимость с алкидными и другими смолами. Уменьшение количества бутанола с 1 до 2/3 моля при этерификации диметилолмочевины приводит к уменьшению ее растворимости в углеводородах и спиртах

и способствует образованию поперечных связей. Способность мочевиноформальдегидных смол к растворению в уайт-спирите регулируется соотношением формальдегида и мочевины, вводимых в реакцию. При взаимодействии меламина с формальдегидом образуется ряд метилоламинов.

Состав метилоламинов зависит от соотношения реагентов, рН среды, температуры и продолжительности реакции. Для получения меламиноформальдегидных смол, применяемых в лакокрасочной промышленности, берут повышенное количество формалина. Далее метилоламины подвергают этерификации бутанолом. В практике чаще получают меламино-формальдегидную смолу при одновременной реакции всех компонентов в слабокислой среде. Обычно при синтезе лаковых меламиновых смол применяют на 1 моль меламина от 5 до 6 молей формальдегида и избыток бутанола. При реакции этерификации метилоламина с бутанолом берут от 1 до 2 молей спирта.

В результате процесса бутанолизации и поликонденсации метилолмелаина образуется полимер следующего строения

Меламино-формальдегидные смолы, подобно мочевино-формальдегидным, без добавки пластификаторов образуют прозрачные, но хрупкие пленки, обладающие плохой адгезией, поэтому их обычно совмещают с алкидными смолами. Продолжительность отвердевания меламино-алкидных лаков в эмалей на 25—40% меньше, чем мочевино-алкидных при той же температуе и аналогичных соотношениях. Они менее склонны к пожелтению при сушке, чем мочевино-алкидные лаки и эмали, и превосходят последние по устойчивости к действию воды, щелочей, растворителей и атмосферы.

Работа № 32

Синтез мочевино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом

Исходное сырье

Мочевина техническая	•		17,05
Формалин технический			24,01
Ангидрид фталевый дистиллированный			0,26
Бутанол технический			58,68
			100%

Аммиачная вода, сольвент, этиловый спирт.

Приборы: колба круглодонная с обратным и прямым холодильником;

термометр; стакан; воронка Бюхнера; водяная баня; электроплитка.

В колбу помещают 28,4 г мочевины и 28,4 г воды, включают мешалку с затвором и подогревают содержимое на водяной бане до 80—85°. При этой температуре происходит растворение мочевины. При полном растворении мочевины раствор не должен содержать твердых взвешенных частиц. Готовый раствор мочевины переносят в стакан.

Затем в колбу вносят 39,6 г формальдегида (100%-ного) и доводят ам-

миаком рН среды до 7.

К формалину при работающей мешалке постепенно добавляют водный раствор мочевины с температурой 80—85°. После внесения раствора мочевины, не прекращая перемешивания, при включенном прямом холодильнике при температуре 40—60°, под вакуумом, при разрежении 600—700 мм рт. ст. отгоняют воду в количестве, равном 50% от общего количества воды, внесенной с формалином, аммиаком и раствором мочевины.

После отгона воды холодильник переключают на обратный, включают нагрев и при постоянном перемешивании вносят в колбу половинное количество бутанола $\left(\frac{95,8}{2}\ z\right)$ и $0,5\ z$ фталевого ангидрида. Затем вносят остальное

количество бутанола и поднимают температуру до 90—94°; при этой температуре реакционную массу в течение часа перемешивают. После этого содержимое колбы охлаждают до 60°, и, не прекращая перемешивания, находящийся в колбе бутанольный раствор мочевино-формальдегидного конденсата (смолы) подвергают обезвоживанию при температуре 45—65° и разрежении 600—730 мм рт. ст. При вакуум-сушке отгоняется дистиллят (смесь воды с бутанолом). Температура, при которой отгоняется дистиллят, зависит от величины вакуума и состава отгоняемой смеси.

При проведении вакуум-сушки смоляного конденсата первую добавку бутанола (32,4 г) дают после отгонки 6,50 мл дистиллята. Вторую добавку технического бутанола в количестве 15,0 мл дают после отгона 110,0 мл дистиллята и третью добавку бутанола в количестве 10,0 мл дают после отгона 15,0 мл дистиллята. Каждую последующую добавку технического бутанола в количестве 10,0 мл дают после отгонки 150,0 мл до тех пор, пока температура в колбе не поднимется до 62°. Процесс вакуум-сушки заканчивают при температуре 65°.

По окончании вакуум-сушки, т. е. по достижении в реакторе температуры 65°, проверяют вязкость смолы и производят отгонку бутанола под вакуумом при разрежении 500—700 *мм рт. ст.* и температуре 65—90°.

В стадии «глубокой» отгонки бутанола периодически определяют вязкость смолы, причем первое определение вязкости производят не позже чем через 45 мин. после начала отгонки и далее не реже чем через каждые. 30 мин. Для определения вязкости в стадии «глубокой» отгонки готовят раствор, состоящий из 100 г смолы и 40 г бутанола.

Вязкость определяют при температуре $18-20^\circ$ по ВЗ-4. «Глубокую» отгонку продолжают до тех пор, пока вязкость раствора смолы не достиг-

нет 75—100 сек.

Постановку смолы на тип производят после «глубокой» отгонки, добавляя в нее 40 г бутанола или смесь растворителей (сольвент с этиловым спиртом и бутанол с этилгликолем) для доведения вязкости раствора смолы до 58—65 сек.

Фильтрация раствора мочевино-формальдегидной смолы производится через бумажный фильтр на воронке Бюхнера.

Показатели готового продукта

Цвет по йодометрической шкале не более 7.
Baskooth to R3 / now 18 90°
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°
Сорустине сухого вещества 48—52%.
Совместимость смолы с ксилолом в соотноше-
нии 1:1 полная.
Совместимость смолы с резиловой смолой* № 90
(раствор смолы в ксилоле или сольвенте) и
алкидной смолой № 135** (раствор смолы
в ксилоле) в соотношении 1:1 полная.
Высыхание пленки лака на испытуемой смоле
с резиловой смолой № 90 (48—52% жирно-
сти) при соотношении 1:1 в течение часа
THE TEMPERATURE 100_110°
при температуре 100—110° должно быть без отлипа. Содержание свободного формальдегида в гото-
ром протигна станова формальдегида в гото-
вом продукте не более 4%.

Работа № 33

Синтез меламино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом

Исходное сырье

Мелами	і пер	ект	ЭИС	та	IJIJ	шз	OE	ан	нь	งหั							9.06
Формоль											•	•	•	•	•	•	3,30
Формали	in Te	хни	че	CK	ии	٠	•	•									-17.15
Бутанол	Texi	нич	eci	ки	й												40 16
Λ	. 1		٠٠.			•	•	•	•	•	•	•	. •	•	٠	•	42,10
Ангидри	дфт	але	ВЬ	И	ДΙ	IC7	'nЈ	lЛ	ap o)Ba	HE	ιы.	Й				0.08
Аммиак	жили	(ий							_		٠						1 05
V arran			•	•	•	•	٠	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	0,05
Ксилол		•	•	•	•	•	٠	•	•	•	•			•	•		29,6
																1	0004
																ı	00%

Приборы: колба круглодонная с обратным и прямым холодильником; термометр;

стакан;

воронка для фильтрации под вакуумом;

водяная баня;

электроплитка.

В колбу вносят 118,0 мл бутанола и 48,2 мл формалина (в расчете на 100%-ный СН₂О), затем включают мешалку и нагревают смесь до температуры 60—62°, после чего добавляют 2,94 мл 25%-ного аммиака и доводят рН до 6,3—6,8. Далее в колбу небольшими порциями при перемешивании вводят в течение 45 мин. 28,0 г меламина, смешанного с 0,236 г фталевого ангидрида. Затем реакционную массу нагревают до 75—76° и выдерживают ри этой температуре 40 мин. По окончании процесса конденсации нагрев прекращают, реакционную массу охлаждают до 58—62° и приступают к высушиванию смолы.

Отгонка дистиллята (смесь воды с бутанолом) из смолы ведется с поощью прямого холодильника при вакууме 600—730 *мм рт. ст.* и температуре 45—65°.

** Высыхающий касторовый алкид, жирный.

В ходе обезвоживания постепенно поднимают температуру с 45 до 65° и периодически добавляют сухой бутанол. Первый раз добавляют бутанол в количестве 64,0 мл после отгона 100,0 мл дистиллята. Последующие две добавки бутанола в количестве 20,0 мл производятся после отгона еще 60,0 мл дистиллята. После же отгона каждых последующих 30,0 мл дистиллята в колбу добавляют по 10,0 мл бутанола.

Отгонку дистиллята и добавление бутанола продолжают до тех пор, пока температура массы в колбе не поднимется до 62°; процесс вакуум-

сушки смолы останавливают при температуре 65°.

Отгонку бутанола под вакуумом проводят при разрежении 600—730 мм рт. ст. и температуре 55—65°. Через каждые 30—45 мин. проверяют вязкость смолы по вискозиметру ВЗ-4 при 18—20° раствора. По достижении вязкости раствора 65—85 сек. отгонку бутанола прекращают.

Затем при температуре 65-85° добавляют 40,0 мл бутанола и массу

перемешивают. Вязкость раствора смолы должна быть 55-65 сек.

Фильтрация бутанольного раствора меламино-формальдегидной смолы проводится на фильтре через слой асбестового волокна.

Показатели готового продукта

Цвет по йодометрической шкале не более 7.
Вязкость смолы при ВЗ-4 при 18—20°. 30—50 сек.
Содержание сухого вещества 48-52%.
Совместимость смолы с ксилолом в со-
отношении 1:1 полная.
Совместимость смолы с ксилольным ра-
створом касторового алкида (40—
50%-ной жирности) в соотношении
1:1 полная.
Высыхание пленки лака в течение часа
при температуре 100—110° должно происходить без отлипа.
Содержание свободного формальдегида в
готовом продукте не более 4%.

Б. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СМОЛ

1. Поливинилацетатные эмульсии

Продукты полимеризации винилацетата (CH₂=CHOC—O—CH₃) в виде эмульсий (водной дисперсии) имеют большое значение для лакокрасочной промышленности. Весьма ценным свойством водных дисперсий полимерных соединений является то, что в водной эмульсии может быть достигнута значительно большая концентрация полимерной смолы, чем можно получить для растворов поливинилацетата в органических растворителях. Поливинилацетатные водные дисперсии применяются для производства строительных красок, а также для других целей (пропитка бумаги, ткани и т. п.). При применении красок на основе водных дисперсий поливинилацетата устраняется опасность возникновения пожара.

Поливинилацетатные дисперсии совмещаются с обычными пластификаторами, в том числе с дибутилфталатом, чаще всего применяемым для пла-

стификации.

Поливинилацетатные водные дисперсии получаются в результате применения радикальных инициаторов и обычно содержат до 1% свободного мономера. Названные дисперсии содержат небольшие количества уксусной кислоты и благодаря этому имеют кислую реакцию с рН от 4 до 6.

^{*} Невысыхающий касторовый алкид средней жирности.

Для нейтрализации полиацетатных дисперсий применяют аммиак, а также окись цинка. В качестве ингибитора коррозии в полиацетатные водные эмульсии вводят нитрит натрия.

Работа № 1

Получение поливинилацетатной эмульсии

Исхолное сырье

	В весовых частях
Винилацетат	100
Перекись водорода	1,42
Спирт поливиниловый	7,0
Кислота уксусная	·
(для доведения кислотности до 1,45—1,55%)	
Железо сернокислое	0,005
Вода дистиллированная	80
о ы: колба с мешалкой;	

Прибор

автоклав на 2—3 *л* (рис. 16);

термометр; электроплитка.

Для пригстовления водного раствора поливинилового спирта в колбу с мешалкой вносят 42 г поливинилового спирта (ПВС) и 455,5 г дистилли-

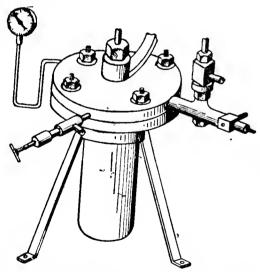


Рис. 16. Лабораторный автоклав из нержавеющей стали для получения полимеризационных смол

рованной воды. После перемешивания для полного растворения содержимое колбы переносят в автоклав и повторно перемещивают в течение часа при температуре 70°, после чего отбирают пробу для определения содержания сухого остатка, который должен быть в пределах 7,9-8,2% при применении муравьиной кислоты и 8,2-8,6% при применении уксусной кислоты. Затем температуру раствора ПВС понижают до 60-65° и в аппарат вносят 1,05 г 50%-ной муравьиной кислоты или 15,6 г 50%ной уксусной кислоты (соблюдая правила техники безопасности).

Перемешивание при 60-65° продолжают в течение 10 мин., после чего отбирают пробу для определения кислотности раствора. В данном случае кислот-

ность выражается концентрацией уксусной кислоты в весовых процентах. Она должна быть на уровне 1,45—1,55%.

Если кислотность ниже нормы, снова добавляют уксусную или му-

равьиную кислоту.

После достижения требуемой кислотности в реактор вводят раствор сернокислого железа (3 мг FeSO₄ в 5 см³ воды) и при работающей мешалке

в течение 30 мин. пропускают СО2 для удаления кислорода, так как кислород, попадающий из воздуха при перемешивании, снижает скорость реакции. Затем через капельную воронку в реактор вводят 3 г перекиси водорода и 300 г винилацетата, содержимое аппарата нагревают до 64-65° и ведут полимеризацию до прекращения кипения реакционной смеси. Затем вновь пускают мешалку и вводят еще 3 г перекиси водорода и 300 г винилацетата, продолжая процесс полимеризации при 80-85° в токе CO2 при медленно работающей мешалке*. Через 2—4 час. после внесения второй порции винилацетата отбирают пробу эмульсии и определяют процент содержания монсмера. Если он выше 20, добавляют перекись водорода в количестве 15-20% от первоначального количества и через час вновь отбирают пробу. По окончании полимеризации реакционную массу охлаждают до 20-25° при непрерывном перемешивании и берут пробу для определения кислотности.

По результатам анализа (при уксусной кислоте кислотность = 1.45-—1,55%) рассчитывают количество NH₃, необходимое для нейтрализации остаточной кислоты в эмульсии. В аппарат вносят 75% NH3 от рассчитанного количества до достижения рН среды 4—6. NН₃ вводят в виде 13—15%ного водного раствора при работающей мешалке в течение 10 мин. Затем отбирают пробу на рН. Для пластификации полученной поливинилацетатной эмульсии готовят эмульсию дибутилфталата по рецептуре:

							вес. ч.
дибутилфталат	 						. 100
эмульгатор ОП-10 .	 	•	•	•			. 0.3
дистиллированная вода	 						. 8

Эмульгирование дибутилфталата проводят в том же реакторе с мешалкой. Предварительно в небольшом количестве воды разводят эмульгатор ОП-10 и вводят его в аппарат. Затем туда же добавляют остальное количество воды и включают мешалку. Через 10 мин. в водный раствор эмульгатора постепенно, в течение 15-20 мин., добавляют дибутилфталат при непрерывном перемешивании. Перемешивание ведут еще 30 мин. до получения однородной сметанообразной массы.

Пластификацию поливинилацетатной эмульсии ведут из расчета:

на 85 частей сухого ПВА 15 частей дибутилфталата.

Показатели готового продукта

Содержание мономера не более 1,0%. рН эмульсии 4,0—6,0. Содержание сухого остатка . . . не менее 50,0%.

2. Сополимеры винилхлорида с винилацетатом и другими мономерами

Продукты сополимеризации винилхлорида (CH₂=CHCl) с винилацетатом (СН₂=СНОСОСН₃) — важные компоненты для производства пленкообразующих материалов. Эти сополимеры обладают способностью хорошо растворяться в органических растворителях и совмещаться с пластификаторами и другими смолами. Содержание винилацетата в этих смолах составляет от 3 до 38%.

В Советском Союзе пока выпускают две марки названных сополимеров: А-15 и А-15-0. Первый содержит 15% винилацетата, второй имеет тот же состав, только ацетатные группы в нем частично омылены.

^{*} Если температура реакционной массы поднимается выше 85° (реакция экзотермическая), то в рубашку реактора необходимо пустить воду или же выключить обогрев.

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом обладают примерно той же устойчивостью к воздействию повышенной температуры и света, что и ноливинилхлорид, благодаря довольно большому содержанию в них винилклорида. Эти сополимеры дают покрытия устойчивые и к воздействию некоторых химических реагентов, а также к различным пищевым средам (плавленый сыр, сухое молоко, масло и др.).

В данном разделе приведены работы по синтезу сополимеров винилклорида с винилацетатом в среде растворителя и водной эмульсии, а также по получению сополимера винилхлорида с винилацетатом, частично омыленного, и наконец работы по получению сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром и тройного сополимера (винилхлорид, винилбутило-

вый эфир, метилакрилат).

Работа № 2

Поличение сополимера винилхлорида с винилацетатом (в растворителе)

Исходное сырье

Винилхлорид (баллон)	14
Винилацетат	14
Ацетон	12
Перекись бензоила	0,3
Метиловый спирт	59,7
Сухой лед	
	100%

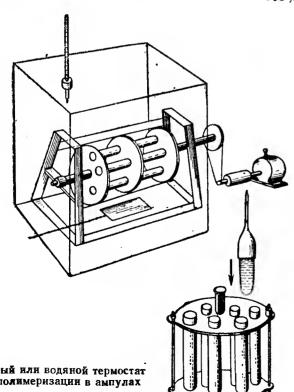


Рис. 17. Воздушный или водяной термостат для проведения полимеризации в ампулах

Приборы: ампулы из тугоплавкого стекла (мерные); баня для охлаждения;

термостат водный.

Вначале в 14 мл винилацетата растворяют 0,3 г перекиси бензоила, затем в четыре ампулы отмеривают по 3 мл перегнанного ацетона и помещают туда же 5, 4, 3 и 2 мл винилацетата. Затем ампулы погружают в баню с сухим льдом и, охладив их до —10°, конденсируют в каждой ампуле соответственно 2, 3, 4, 5 мл винилхлорида. После заполнения ампул их запаивают. Запаянные ампулы помещают в водяной термостат и выдерживают в нем 10 час. при температуре 30—50° (рис. 17).

По окончании реакции полимеризации ампулы охлаждают и вскрывают, нагревая их верхние концы в пламени газовой горелки. После этого у ампул обрезают верх и добавляют в каждую из них по 20 мл метилового спирта для осаждения полученного полимера. Полимер отделяют от жидкой фазы (метилового спирта) на фильтре, высушивают при нормальной температуре и взвешивают для определения выхода продукта.

Показатели готового продукта

Растворимость в дихлорэтане, ацетоне, эт	тилацетате, бутила-
петате и бензоле	полная.
Вязкость	10-15 cn.
Удельный вес	1,191.

Работа №3

Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (эмульсионный метод)

Исходное сырье

Винилхлорид Винилацетат	•	•	•	:	•	•	•			:	:	•	ì	85 15
														100%
Вода дистилл	ир	OB	ан	на	я			,		30	00*			
Персульфат а	IMN	101	ни	Я	-	-				U,	5			•
Сульфанол	_									J,	U			

Приборы: автоклав с мешалкой;

сосуд Дюара; стаканы: термометр; водяная баня; электроплитка.

Для приготовления раствора эмульгатора 1 весовую часть сульфанола растворяют в 5 весовых частях дистиллированной воды при температуре 50-60°. Раствор сульфанола фильтруют через плотную ткань. В качестве инициатора применяют 5%-ный раствор персульфата аммония в дистил-

лированной воде.

В автоклав вносят 300 г воды, 18 г раствора эмульгатора, 15 г винилацетата, 0,5 г персульфата аммония. Затем закрывают люк, пускают мешалку и из баллона, помещенного в ванну с водой, вводят 85 г винилхлорида, фильтруемого через вату и капрон. Рубашка автоклава, температура в котором должна быть не выше 20°, охлаждается водой, давление в баллоне с

^{*} Вода, эмульгатор и коагулятор даются в процентах к основному продукту.

мюрыныюм не оолее о am, а температура воды в ванне не более 60° . Далее в рубашку подается горячая вода и реакция ведется при 70-72°. Давление в начале процесса 11—11,5 ат. Конец процесса определяется по падению давления до 1,0—1,5 am. При 70° процесс идет 2,5—3 час. Затем

смесь охлаждается до 20—25°.

Продукт сополимеризации представляет собой латекс с концентрацией полимера около 25%. 100 г латекса сливается в стакан и разбавляется 100 г дистиллированной воды и при размешивании коагулируется 10 г 5%-ного насыщенного раствора KAl(SO₄)₂. Температура при этом должна быть не выше 25°. После добавления квасцов перемешивание ведется 30 мин., затем температура в течение часа доводится до 80—85° и поддерживается в течение 30 мин.

Қоагулированный сополимер охлаждается до 20—25°, маточник отсасывают и сополимер промывают дистиллированной водой до отсутствия

реакции на ион SO₄".

Для удаления остатков эмульгатора сополимер обрабатывают 0,3-0,4%-ным раствором NaOH. Щелочь отмывается дистиллированной водой до нейтральной реакции на фенолфталеин. Отделение воды от сополимера производится на воронке Бюхнера. Сушку смолы ведут при 50—55° до влажности не более 0,3%. Высушенный сополимер измельчается в ступке.

Показатели готового продукта

Содержание хлора . Влажность не более		0.20/
Абсолютная вязкость	1%-HOLO Daca-	0,3%.
вора в дихлорэтане	· · · · · · · · · · ·	1,20—1,35 cn

Работа №4

Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (частично омыленного)

Исходное сырье

Сополимер	D E	ини (су	A)I	ХЛ(\#\	ppi	1Д	a	c	В	ин	ил	ац	ета	ато	DΜ	(cı	M.	pa	б.	N	5	3)	2 5	
Едкий на Метанол	. P	(υ)		'n		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			•	0,3	
			•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	•	•	-	•	٠	•	74,7	
																							100%	

риборы: колба с холодильником;

водяная баня; термометр;

электроплитка;

воронка Бюхнера.

Скема реакции омыления сополимера:

$$+ x \cdot \text{NaOH} + y \cdot \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow$$

$$+ (\text{CH}_2 - \text{CHCI})_8 - \text{CH}_2 - \text{CH}_4 - \text{CH}_2 - \text{CHCI})_y - \text{CH}_2 - \text{CH}_1 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 - \text{CH}_4 - \text{CH}_4$$

 $+x \cdot \text{NaOCOCH}_3 + y \cdot \text{CH}_3 \text{OCOCH}_3$

OCOCH₃

В колбу помещают 224,1 г метанола и 0,9 г едкого натра в виде мелких кусочков и смесь перемешивают в течение 30 мин. После этого отбирают пробу на концентрацию NaOH (0,6-0,7% по весу). Затем в колбу вносят 75 ϵ сополимера винилхлорида с винилацетатом, пускают мешалку и смесь нагревают до 60—62°. При этой температуре обработка ведется 2 час., затем раствор охлаждают до 20° и смесь сливают на воронку Бюхнера. Сополимер отделяют от маточника и дважды промывают метанолом. Для удаления ацетата натрия и других водорастворимых примесей сополимер несколько раз промывается дистиллированной водой. Промытый сополимер сущат при 50-.55° до содержания влаги 0,5%.

Показатели готового продукта

Содержание хлора		51, 5±1% .
Абсолютная вязкость 1%-ного раствора в дихлорэтане		1,20-1,35 cn.
Растворимость в ацетоне		
Влажность не более		0,5%.

Работа №5

Получение сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром и сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром и метилакрилатом

Исхолное сырье

	В весовых	частях
	I	II .
Винилхлорид	40	35 .
Винилбутиловый эфир	ĺ0	10
Метиловый эфир акриловой кис-		Ĺ
лоты		5 ′
Натрийфосфат двухзамещенный	1,5	1,5
Персульфат аммония	0,2	0,2
Эмульгатор «МК» (сухой)	` 1	1
Вода дистиллированная	150	150

Приборы: автоклав с мешалкой; баллон для винилхлорида; стакан фарфоровый; водяная баня; контейнер с винилхлоридом; электроплитка;

баллон с азотом.

В автоклав из нержавеющей стали помещают 20 г винилбутилового эфира, раствор эмульгатора «МК» в виде 20%-ного раствора в воде из расчета 2% сухого эмульгатора (0,2 г) на мономеры, раствор инициатора в воде из расчета 0,4-0,5% на мономеры, 0,4 г раствора двухзамещенного натрийфосфата из расчета 3% соли на мономеры. Количество воды вносится из расчета отношения мономеров к воде 1:2 или 1:3 для сополимера І. Винилхлорид (80 г) подается в автоклав через баллон из контейнера под давлением азота. Для получения сополимера ІІ вносят 10 г метилового эфира акриловой кислоты и 70 г винилхлорида. Затем проверяется герметичность автоклава азотом под давлением при работающей мещалке.

после внесения всех компонентов автоклав нагревают. Для сополимера I до 42—44° (давление 6 am), для сополимера II до 40—42° (давление 6 ат). Затем нагрев прекращается, и при этом давлении температура постепенно поднимается (за счет экзотермической реакции) до $48-52^{\circ}$. При температуре выше 52° автоклав охлаждают.

Через 2—3 час. при том же давлении температура реакционной смеси произвольно поднимается и, когда давление начинает падать, температура достигает максимума (62°). Затем реакционная масса охлаждается до 35— 40° и выдерживается в течение 1—1,5 час. до падения давления до 2 ат. Винилхлорид, не вступивший в реакцию, выводится из автоклава.

Дисперсия сополимера коагулируется следующим образом: к ней добавляется вода (на 3 части дисперсии 1 часть воды) и 5% калиевоалюминиевых квасцов при перемешивании в течение 1—1,5 час. Затем реакционная масса подогревается до 58-60° в течение 2-3 час. При этой температуре смесь выдерживается 1—1,5 час., затем охлаждается до 20—25° и берется проба для определения коагуляции. Коагуляция считается законченной, если суспензия сополимера быстро оседает, а водный слой — прозрачный. Сополимер отделяется от маточного раствора на воронке Бюхнера и промывается водой для удаления ионов SO4" при температуре 20—25°. Промывка сополимера считается законченной, если в воде отсутствует ион SO₄" (реакция с хлористым барием).

Промытый сополимер обрабатывается раствором едкого натрия с

целью удаления из продукта остатков эмульгатора.

Затем в автоклав добавляется вода (из расчета по отношению к сополимеру 1 : 3) и 4%-ный раствор щелочи в количестве 3 л. В течение 20— 30 мин. масса перемешивается и щелочная вода отсасывается. Сополимер громывается несколько раз водой. Для окончательной стабилизации в аппарат заливается вода и щелочь до доведения щелочности 0,2—0,3%.

Суспензия сополимера в щелочном растворе отжимается от маточника о остаточной влажности не более 40%. Влажный продукт сущится при емпературе не выше $50-55^\circ$ до содержания влаги не более 0.3%.

Показателн готового сололимера

Виопития	I	II
Внешний вид	порошок б	елого цвета.
раствора смолы в лихлопэта-		
не в сантипуазах Содержание хлора в %	1,1-1,2	1,2—1,4.
температура разложения в ос	43—49 140	35-40. 1 40 .
Содержание влаги (в %) не более	0,3	0, 3.
Содержание золы (в %) не более	0.5	
Растворимость смоль в комполь	0,5	0,5.
для 15—20%-ного раствора.	полная	полная.

3. Дополнительно хлорированная поливинилхлоридная смола

Продукты дополнительного хлорирования поливинилхлоридной смоизвестны под названием перхлорвиниловой смолы. Для получения перрвиниловой смолы исходят из поливинилхлорида с содержанием хлооколо 56%. В результате дополнительного хлорирования поливинилхлорида в среде дихлорэтана или хлорбензола содержание хлора в смоле повышается до 62-65%.

Перхлорвиниловая смола выгодно отличается от поливинилхлоридной хорошей растворимостью в большинстве органических растворителей, применяемых в лакокрасочном производстве. Покрытия на основе перхлорвиниловой смолы отличаются химической стойкостью и устойчивостью к действию атмосферных условий. Перхлорвиниловые смолы хорошо совмещаются с рядом пластификаторов и синтетических смол.

Недостатком покрытий на основе перхлорвиниловой смолы является их неустойчивость при воздействии температуры свыше 100°. В этих условиях происходит разложение смолы с отщеплением хлористого водорода и образованием непредельных связей. При нагреве перхлорвиниловая смола изменяет свою первоначальную окраску и постепенно чернеет. При эксплуатации покрытий в условиях атмосферы также происходят значительные изменения этой смолы. Для стабилизации покрытий, содержащих перхлорвиниловую смолу, применяют эпоксидированные масла, эпоксиэфиры, оловоорганические соединения, соли свинца и других металлов, а также TiO2 (рутильной модификации), дигидрооксибензофенон и 2.4диоксиацетофенон; два последних стабилизатора отличаются наибольшей эффективностью.

Ниже приводятся условия получения дополнительно хлорированной поливинилхлоридной смолы.

Работа №6

Получение дополнительно хлорированной поливинилхлоридной смолы (перхлорвиниловой)

Исходное сырье

Поливинилхлорид Хлорбензол				_	_	_		12 88
Хлор газосбразный	• `	٠.	•				•	
								100%

Приборы: колба с мешалкой; обратный холодильник: стакан фарфоровый; термометр на 150—180°: баллон с хлором; вакуум-насос; электроплитка.

В колбу на 1000 мл, снабженную мешалкой, заливают 300 мл хлорбензола и нагревают до 125—130° для удаления воды. Работу необходимо проводить под хорошей тягой. После удаления воды содержимое колбы охлаждают до 80—85°, помещают в нее 31—32 г поливинилхлоридной смолы и размещивают при этой температуре 2—3 час. до полного растворения смолы. После этого пропускают хлор, предварительно пропущенный через концентрированную серную кислоту. Температуру постепенно повышают до 120°. Реакцию хлорирования при указанной температуре ведут 15-20 час. По окончании хлорирования раствор продувают воздухом для удаления свободного хлора и хлористого водорода. Продувание заканчивают после того, как смола не будет показывать кислой реакции. Полученный раствор фильтруют через марлю и удаляют часть хлорбензола под вакуумом на водяной бане до уменьщения объема в 3-3,5 раза.

O 3akaa Ma 111

Для получения сухой перхлорвиниловой смолы к концентрированному раствору добавляют ацетон с таким расчетом, чтобы получить 8—10%-ный раствор, который обрабатывают равным количеством спирта. Смола выпадает в виде волокон, которые отделяют от маточника, промывают спиртом и сушат.

Сухую смолу можно получить также путем прибавления к раствору смолы равного количества дихлорэтана с последующей отгонкой раствори-

телей водяным паром. Затем смолу высушивают.

При хлорировании поливинилхлоридной смолы содержание хлора в смоле увеличивается с 55—56% до 64—65% за счет замещения хлором части атомов водорода. При этом улучшается растворимость смолы в органических растворах.

Показатели готового продукта

Ссдержание	влаги				-			0.5%
Содержание	хлсра				_			. 63—65%.
Температура	разлож	же	ни	R				. 140—145°.

4. Акриловые полимеры и сополимеры

Полимеры и сополимеры акриловых эфиров с другими мономерами занимают значительное место в современной промышленности пленкообразующих материалов. Этот класс полимерных соединений дает возможность получать самые разнообразные смолы — от мягких до твердых с различными свойствами. Для получения полимеров обычно исходят из метилового, этилового и бутилового эфиров акриловой $CH_2 = CH - COOH$ и метакриловой $CH_2 = CH - CH_2 - COOH$ кислот. Эфиры акриловых кислот и многоатомных спиртов, например глицерина, пентаэритрита, также используются для получения пленкообразующих веществ.

Большинство акриловых полимеров бесцветны или слабо окрашены, очень светостойки. Полученные на их основе покрытия устойчивы к воздей-

ствию атмосферных реагентов.

Полимерные продукты акрилового ряда выдерживают воздействие температуры до 180° без особых изменений. Их разложение наступает лишь при температуре около 200°. Эти полимеры дают покрытия, устойчивые к щелочам, кислотам и спиртам, хотя, представляя собой сложные эфиры, они не должны обладать этими свойствами. Однако благодаря тому, что эфирная группа защищена большой массой неполярной молекулы, достигается стойкость этих полимеров к указанным средам.

Акриловые сополимеры совмещаются с эфирами целлюлозы (этилцеллюлозой, нитроцеллюлозой и другими), виниловыми смолами, меламино-

формальдегидными смолами и др.

Свойства акриловых полимеров зависят от того, какая кислота входит в состав мономера (акриловая или метакриловая) и каким спиртом она проэтерифицирована. Влияние кислотного остатка на свойства полученных полимеров видно из следующего примера: в то время как метиловый эфир метакриловой кислоты дает твердый полимер, эфир этого же спирта, но акриловой кислоты образует продукт значительно более эластичный.

Следует указать, что увеличение боковой цепи эфиров (акриловых кислот) с нормальными спиртами делает полимер более мягким и эластичным, а со спиртами изостроения приводит к противоположному результату.

Сополимеризацией различных акриловых эфиров получают ряд полимеров с различными свойствами. Эфиры акриловых кислот хорошо сополимеризуются с винилхлоридом простыми виниловыми эфирами, бутадиеном, алкидными смолами и др.

В настоящем разделе приведены работы по получению полибутилметакрилата в среде растворителя (уайт-спирита), сополимера диметилвинилэтинилкарбинола с метил- и бутилметакрилатом. Кроме этого, дана работа по синтезу смешанного глицеринового эфира метакриловой и фталевой кислот. Названный эфир служит для получения полиэфирных лаков.

В заключение дана работа по получению алкидно-акрилового сополимера, который может быть использован как самостоятельно, так и в сочетания с интрологии положения получению алкидно-акрилового сополи-

тании с нитроцеллюлозой и є добавками других смол.

Работа № 7

Получение акриловых полимеров

Исходиое сырье

Бутилметакрилат Уайт-спирит	
Перекись бензоила (сухая) (0,3% от веса бутилметакрилата)	
-	100 %

Приборы: делительная воронка;

колба с мешалкой и обратным холодильником;

водяная баня; термометр;

электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой (75—120 об/мин), помещается 160 г бутилметакрилата. Отдельно готовится 7—9%-ный раствор едкого натра (200 мл воды и 14—18 г NaOH); раствор щелочи фильтруется через сетку

или марлю.

Затем 50 мл 7—9%-ного раствора щелочи вносится в колбу с бутилметакрилатом и перемешивается 10—15 мин.; после отстаивания в течение 15—20 мин. нижний слой спускается; такая промывка бутилметакрилата раствором щелочи проводится не менее трех раз. После промывки бутилметакрилата раствором щелочи проверяется присутствие ингибитора в мономере путем отбора его пробы и добавки 10%-ного раствора едкого натра в соотношении 1:1 (по объему мономера к щелочи). Отсутствие окрашивания взятой пробы свидетельствует о полноте удаления ингибитора. При наличии окрашивания (желтый оттенок) производится дальнейшая обработка бутилметакрилата раствором щелочи до полного удаления ингибитора. После удаления гидрохинона бутилметакрилат промывается от избытка щелочи водой. Для этого в колбу с бутилметакрилатом вводится 50 мл воды, вся масса перемешивается 10—15 мин., затем отстаивается в течение 15— 20 мин.; водный слой нейтрализуется и спускается. Промывку проводят до получения нейтральной реакции промывных вод по фенолфталеину. (Примерно после трех промывок реакция промывных вод должна быть нейтральной.)

После промывки мономер сушат безводным сернокислым натрием (до получения светлого продукта). Очищенный от гидрохинона сухой мономер

фильтруется через ткань.

 Π р и м'е ч а н и е. Бутилметакрилат, получаемый с завода без \cdot ингибитора, также требует предварительной сушки.

Перекись бензоила для внесения в полимеризационный аппарат подготавливается согласно инструкции по обращению с перекисью бензоила.

Необходимое количество обезвоженной перекиси бензоила растворяется в мономере бутилметакрилате.

 Π р и м е ч а н и е. Для освобождения от остатков спирта допускается промывка перекиси бензоила уайт-спиритом.

В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, вносится уайтспирит и бутилметакрилат в соотношении 1:1. При работающей мешалке туда же постепенно заливается растворенная в мономере перекись бензоила. Включается обогрев, и температура поднимается до 75—85° в течение 1,2—1,5 час. Процесс полимеризации сопровождается выделением тепла, и температура самопроизвольно поднимается до 85—90°. Для предупреждения подъема температуры выше 90° обогрев периодически выключают или ведут охлаждение.

Продолжительность полимеризации, считая от начала самопроизвольного подъема температуры, 5—8 час. Весь процесс полимеризации проводится при работающей мешалке. Контроль степени полимеризации осуществляется определением вязкости продукта по ВЗ-4 при 18—20°. Вязкость раствора лакового полимера в уайт-спирите без разбавления должна быть в пределах 150—230 сек., для чего 1 г отобранной пробы наносится тонким слоем на стекло и высушивается до постоянного веса при температуре 105—110°. Полимер сливается в фарфоровый стакан при температуре 30—40°.

Показатели готового продукта

Внешний вид	бесцветная вяз-
Вязкость раствора лакового поли-	, кая жидкоств.
плакового поли-	
мера в уайт-спирите по ВЗ-1 при	
18—20°	150—230 сек
Сухой остаток	не менее 42%.

Работа №8

Получение сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом;

Исходное сырье

			•				100%
Винил-н-бутиловый эфи Перекись бензоила	p						49,9 0,2
Метилметакрилат	·	_					49.9

Приборы: прибор для перегонки;

колба;

делительная воронка; воронка Бюхнера;

реактор с мешалкой и обратным холодильником;

водяная баня; вакуум-насос;

электроплитка. лметакрилата в

150 г метилметакрилата вносят в колбу, добавляют 0,003% гидрохинона и смесь перегоняют при температуре 34—36° и давлении 70 мм рт.ст. Метилметакрилат должен соответствовать следующим константам: d_4^{20} = 0,936—0,938; n_D^{20} =1,4150.

Винил-н-бутиловый эфир промывается водой три раза при перемешивании. После каждой промывки смеси дают отстояться, затем воду сливают. Промытый эфир высушивают над поташом и перегоняют при 93—94°.

Реакция сополимеризации проводится в реакторе, снабженном мешалкой и холодильником. В реактор вносят 150 г очищенного винил-н-бутилового эфира, включают нагрев, пускают воду и поднимают температуру до 80°. При температуре 80° включают мешалку и добавляют в течение 2 час. равными порциями (семь порций) метилметакрилат (150 г), в котором предварительно растворено 0,6 г перекиси бензоила.

После добавления последней порции метилметакрилата перемешивание предолжают в течение часа, затем берут пробу для определения вязкости. Дальнейший отбор проб на вязкость проводится через 20—30 мин. Такой отбор проб и перемешивание продолжают до тех пор, пока не получат продукт требуемой вязкости. Конечная вязкость 30%-ного раствора продукта в циклогексаноне должна быть 20—30 сек. (по ВЗ-4 при 18—20°). Для определения вязкости продукта отбирают пробу смолы из реактора, затем отвешивают 30 г пробы в колбу, полностью растворяют ее в 70 г циклогексанона и определяют вязкость.

Туда же при энергичном перемешивании добавляют тройное количество изооктана или бензина (от первоначального количества мономеров).

Сополимер выпадает в виде белой массы.

Отделение сополимера от изооктана или бензина производится на воронке Бюхнера. Сушат сополимер в вакуум-шкафу при температуре 30—40° на противнях до содержания летучих веществ не более 1%. При сушке сополимер необходимо периодически перемешивать.

Показатели готового продукта

Цвет	слабоокращенный или бесцветный.
Содержание летучих веществ	не более 1%.
Вязкость 10%-ного раствора в	•
циклогексаноне	20—40 сек.
Светостойкость	цвет лаковой пленки после 24-часовог
•	облучения кварцевой лампой должен ос
	тараться без изменения

Работа №9

Получение сополимера диметилвинилэтинилкарбинола с метил- и бутилметакрилатом

Исходное сырье

Диметилвинилэти	H	иЛ	ка	рб	ин	ол							5,0
Метилметакрилат													22, 5
Бутилметакрилат													22,5
Перекись бензсил	a	(1	,5	%	OT	` и	ОН	MO	HC	ме	pc	B)	_
Этилцеллсзольв .		`	΄.								_	•	25,0
•													5,0
Спирт этиловый.													20,0
•												-	100%

Приборы: реактор с мешалкой; колба с мешалкой; водяная баня; капельная воронка; вакуум-насос; электроплитка.

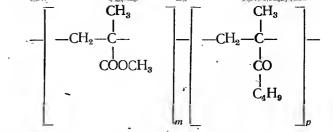
в колоу с мешалкои помещают 45 г метилметакрилата, 45 г бутилметакрилата, 50 г карбинола, 7,5 г перекиси бензоила и 150 г этилцеллозольва. После этого содержимое тщательно перемешивают до полного растворения перекиси бензоила при температуре не выше 30°. Полученную смесь помешают в капельную воронку, а в реактор вносят 180 г метилметакрилата, 180 г бутилметакрилата и 100 г этилцеллозольва и, размешивая, нагревают до 87°. Затем из капельной воронки смесь постепенно подают в реактор.

Процесс сополимеризации ведут в течение 8 час. при температуре 87—92°. По истечении этого срока вязкость смолы 23—25%-ной концентрации

должна быть 10—30 сек. по ВЗ-4 при 20°.

Вязкость смолы определяется следующим образом: к 75 г смолы, взятой из колбы, добавляют 5 г дибутилоталата и 120 г этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают и определяют скорость истечения в воронке ВЗ-4. Если вязкость смолы ниже 10 сек., то в колбу добавляют 0,1% (от веса мономеров) перекиси бензоила и процесс сополимеризации продолжают при температуре 87—92° в течение 1 час. Затем вновь определяют вязкость смолы. После достижения необходимой вязкости проводят отгонку (под вакуумом 400-600 мм рт. ст. и температуре 80-100°) не вступивших в реакцию мономеров. Воздух просасывают через капилляр после прекращения вспенивания. Для получения раствора сополимера без запаха необходимо отогнать 6—10% смеси мономеров и этилцеллозольва. После отгона мономеров вязкость раствора сополимера должна быть в пределах 10-30 сек. по ВЗ-4 при 20°, определенная по вышеуказанному способу. После отгонки мономеров из раствора сополимера к нему добавляют 50 г дибутилфталата и 200 г этилового спирта; содержимое колбы тщательно перемешивают.

Схема реакции сополимеризации:



Показатели готового продукта

Цвет раствора сополимера по йодометри-	,
ческой шкале	не выше 9—11.
Вязкость 23—25%-ного раствора сополиме-	
ра по ВЗ-4 при 20°	10—30 сек.
Содержание сухого остатка	$48 \pm 2\%$.
Растворимость сополимера в этиловом спир-	
те	полная.

Работа № 10

Получение непредельного эфира многоатомных спиртов

Исходное сырье (в молях)

Кислота метакриловая,				
Фталевый ангидрид . :	: .	 	 	1
Глицерин				
Серная кислота		 	 	
Толуол		 	 	_
Гидрохинон				
Сода кальцинированная				
Едкий натр				

Приборы: колба с мешалкой и холодильником; масляная баня; термометр;

вакуум-насос; электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой, вносят 1,0 мл серной кислоты, 81,5 мл толуола, 0,6 г, гидрохинона (в толуоле), 120 мл глицерина, 33,4 мл метакриловой кислоты, 118,4 г фталевого ангидрида. Внесенное количество метакриловой кислоты, глицерина, фталевого ангидрида выразится в молях как отношение 4,1:2:1. Затем реакционную смесь, перемешивая, подогревают в течение 35—40 мин. до температуры 112°, при которой начинается интенсивное выделение тепла. Температура реакционной массы по

118° (количество воды должно быть не менее 80 мл). После выделения воды прекращается подъем температуры, реакцион-

ная масса охлаждается до 60° и промывается.

Для промывки приготовляется 4—6%-ный раствор поваренной соли. В 200 мл солевого раствора сливается эфир-сырец (при температуре 60°), масса отстаивается в течение 20—30 мин. и нижний слой серной кислоты сливается. После этого полиэфир опять промывается солевым раствором и отделяется слой кислоты. Затем 520 мл раствора соли смешивается с 50 г кальцинированной соды. Раствор, перемешивая, нагревают до 45—60°.

мере выделения тепла непрерывно повышается и за 12-13 час. достигает

После солевой промывки эфир-сырец промывают содово-солевым раст-

вором (170—178 мл на каждую промывку).

Затем эфир обрабатывают 0,75—1,25%-ным раствором едкой щелочи в 8-10%-ном растворе поваренной соли (350 мл воды, 35 г соли, 3,5 г каустика). Эфир дважды обрабатывается щелочно-солевым раствором в количестве 175 мл на каждую промывку для частичного удаления гидрохинона

(перемешивают 1—2 мин., отстаивают 30 мин.).

Затем эфир промывается 4—6%-ным раствором соли (100 мл воды и $55\, a$ NaCl) и перемешивается 45 мин. при температуре 45—60°. На каждую промывку (промывают 7—8 раз) берут 100 мл солевого раствора (отстаивают 30 мин. —1 час). Затем ведется отгонка толуола при 100 мм остаточного давления и температуре не выше 80°. Предварительно эфир ингибируется гидрохиноном. Непредельный эфир можно получить также из фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты при молярных соотношениях компонентов 2:3:2. Синтез такого эфира проводится точно по указанной выше схеме.

. Показатели глицеринового эфира

Вязкость по ВЗ-1	при	20	0	•										•		200—1500 сек.
Содержание сухого	UC	Iai	Kč	L	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		90%.
кислотное число .	•	•	•	•	•	•	٠	٠	•	•	•	•	•	•	•	не более 15 мг КОН.

Показатели днэтиленгликолевого эфира

Considers no Bo-1 npn 20.	• `•	•	•	•	•	•	•	•	•		50 cek.		
Содержание сухого остатка							_				900%		
Кислотное число				-	•	•	•	•	•	•	30 70.		_
0	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	не оолес	e o me KOF	┨.
Состав лака: глицериновый	321	tD.	25	0.	11	หลา	ו גור	TA I	ır	THE	in real	odren 10	٥.
стирол 15,3; линолеат Со 9,8	o. T.	- [-	E (, · ,	ر کیس	,	LELV	101	11.	IHINO	левыи	эфир 10,	ο;
orașon to,o, minoricai co 9,0	J, F	1Ц	υ,c	<i>)</i> ; (Эy	ТИЈ	lai	Ţe.	ra:	. 10	,3. Ha	100 вес.	ч.
смеси полиэфиров, нц, сикка	тин	32	ഥ	и	n:	act	BO	n	Te	лей	берется	111 pec 1	87
10%-ного раствора перекиси	бо	nac	***	~ ·				P		VICEI	ocperen	I II BEC.	4.
70 Packbopa nepennen	UC,	nsc	ILN	a ı	3. č	ше	10	не					

Работа № 11

Получение алкидно-акрилового сополимера

Исходное сырье

Алкидная смола			28.5
DУТИЛМе так рила т			21.4
метилметакрилат .			7,10
I(CHJIOJI			43,0
Перекись бензоила (0,7%)	•	•	
			100%

Приборы: колба с мешалкой и холодильником;

масляная баня;

термометр;

Вязкость по ВЗ-1 при 200

вакуум-насос:

электроплитка. В колбу помещают алкидную смолу, бутил- и метилметакрилат и раствор влажной перекиси бензоила в ксилоле в следующем соотношении: Алкидная смола (50%-ный раствор в ксилоле) 1,0 € 141.0 c

Затем включают обратный холодильник, мешалку и реакционную массу нагревают при температуре 100° в течение 20—24 час. до получения сухого остатка 49—51% и вязкости 65—75 сек. по ВЗ-4 при 20°. После этого реакционную массу охлаждают до температуры 80° и начинают вакуум-сушку до получения смолы с сухим остатком 93—95%. В процессе вакуум-сушки периодически определяют вязкость смолы (50%-ный раствор в ксилоле) по ВЗ-4 при 20°, которая не должна превышать 75—85 сек. Температура смолы в период вакуум-сушки может быть поднята до 105-110°. По окончании сушки в аппарат вводят 70 г ксилола. Массу перемешивают при 90—100° до получения гомогенного раствора. Продукт фильтруют через марлю или металлическую сетку.

Показатели готового продукта

Внешний вид	прозрачная жидкость коричневого цвета.
Содержание сухсго остатка	45—50%. 50—65 сек. 30 мин.

5. Масляно-стирольные и алкидно-стирольные смолы

Продукты сополимеризации стирола с высыхающими растительными маслами или алкидными смолами широко применяются для изготовления

различных лаков и эмалей.

При сополимеризации стирола с маслами, в состав которых входят триглицериды, имеющие остатки жирных кислот с сопряженными двойными связями (элеостеариновая, 9, 11-линолевая), имеет место образование сополимеров с достаточно высоким молекулярным весом и продуктов присоединения (аддуктов) реакции Дильса-Альдера следующего строения:

Образование аддуктов происходит за счет присоединения 1 моля стирола к остатку непредельной жирной кислоты. В том случае, когда триглицериды содержат остатки жирных кислот с изолированными двойными связями (9, 12, 15-линоленовая, 9, 12-линолевая), процесс совместной полимеризации со стиролом при температуре 140° приводит к образованию сополимера, строение которого можно выразить следующей схемой:

$$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 - \\ \text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 - \\ \text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{CH}_3 - \text{C$$

Процесс сополимеризации должен проводиться при определенной температуре. Предварительное окисление и предварительная полимеризация масла (льняного, подсолнечного) способствует увеличению выхода сополи-

Сополимеризация ведется при температуре до 200° блочным способом или при температуре 140—150° лаковым способом. Для получения масляно-стирольных сополимеров наравне с льняным и подсолнечным маслом применяют дегидрированное касторовое, а также тунговое масло. Последнее используется обязательно в смеси с другими маслами. Масляно-стирольные сополимеры содержат 50% и более стирола и обычно применяются для изготовления типографских красок.

Для получения алкидно-стирольных сополимеров обычно используют уже готовые алкидные смолы, которые в дальнейшем сополимеризуются со спиртом. Процесс сополимеризации проводят при температуре 140° в среде ксилола. Для синтеза алкидно-стирольных сополимеров применяют ал-

киды со средним и большим содержанием масла.

В качестве инициатора реакции сополимеризации применяют перекись третичного бутила, имеющего относительно высокую температуру разло-

Алкидно-стирольные сополимеры, имеющие стирола 30% и больше, дают лаки, высыхающие при обычной комнатной температуре, и применяются для окраски шасси автомашин, станков и др.

Сополимеры с содержанием 15—25% стирола используются для изготовления грунтов и эмалей горячей сушки. Такие сополимерные смолы мож-

но сочетать с меламино-формальдегидными смолами.

Продукты сополимеризации алкидов, в состав которых входит 100% стирола, применяются для изготовления красок и грунтов.

Работа № 12

Получение масляно-стирольной смолы

Исходное сырье

Масло льняное оксидированное (вязкость		
170—200 cek.)	66,5	
масло тунговое	3.5	
CIMPON	30,0	
Гидроперекись кумола (2% на стирол)	<u> </u>	1
	100%	

Приборы: колба с мешалкой и холодильником;

масляная баня: термометр: вакуум-насос;

электроплитка.

В колбу вносят 240 г стирола и 4,8 г гидроперекиси кумола. Реакционную массу перемешивают в течение 20 мин. и добавляют в нее 532 г оксидированного льняного масла.

Затем массу снова перемешивают в течение 20 мин. и вносят 28 г тунгового масла. Далее включают обратный холодильник и, не прекращая перемешивания, вносят еще 28 г тунгового масла. Через 30 мин. размешивание прекращают. Затем реакционную массу нагревают до 125—130° и выдерживают при этой температуре до получения сухого остатка 88—90% и вязкости 75%-ного раствора в ксилоле 45—60 сек. по B3-4 при 20°.

По достижении указанных показателей массу охлаждают до 100° и при вакууме 600 мм рт. ст. отгоняют непрореагировавший стирол, про-

дувая через нее воздух.

Отгонку проводят до вязкости 75%-ного раствора пробы в ксилоле 135—150 сек. и до получения сухого остатка 98—100%, после чего выключают обогрев и вакуум. Смолу сливают, пропуская предварительно через металлическую сетку ($360-600 \text{ oms/см}^2$).

Показатели готового продукта

Внешний вид вязкая жидкость коричневого цве	T
Вязкость 75%-ного раствора смолы в	
ксилоле	
Число омыления 160—170 мг КОН.	
Высыхание при 60° 15—20 мин.	
Выход смолы	

Работа № 13

Поличение алкидно-стирольной смолы

Исходное сырье

Перекись третичного бутила	
Алкидная смола ФЛТ-395 (50%-ной кон-	
центрации)	50,0
Стирол	25,0
Ксилол	
• •	100%

Приборы: колба с мешалкой и холодильником; термометр; электроплитка.

В колбу помещают 450 г ксилольного раствора глифталевой смолы (50% ной), 225 г стирола и 225 г ксилола. Массу перемещивают в течение 30 мин. и включают обогрев. По достижении температуры 140° в реакционную массу четырьмя равными порциями с интервалами в 1,5 час. подают 50%-ный раствор перекиси третбутила (4,8 г) или другой перекиси в ксилоле. Выдержку ведут при 140° в течение 20—25 час. до получения сухого остатка 49,5— 50%. При этом вязкость реакционного раствора должна быть 45-50 сек. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют.

Показатели готового продукта

Сухой остаток Вязкость по ВЗ-4 при 20°	50±2%. 45—50 се к.
Время высыхания лака при 18—23°	не более 8 час.
Цвет по йодометрической шкале	не темнее 376. не более 5 мм.
Прочность пленки на изгиб. Твердость пленки (по маятниковому прибору)	не менее 0,36.
unicopout upitoobile	

6. Получение ненасыщенного полиэфира

Ненасыщенные полиэфирные смолы получаются в результате полиэтерификации чаще всего ненасыщенных многоосновных кислот и многоатомных спиртов, последние также могут содержать непредельные связи. Обычно ненасыщенные полиэфиры синтезируются из малеиновой или фумаровой кислот и гликолей. Для снижения реакционной способности ненасыщенных кислот к ним обычно добавляют насыщенные кислоты (фталевую, адипиновую, себациновую и др.).

Полученный ненасыщенный полиэфир растворяют в мономере, имеющем непредельные связи и участвующем в дальнейшем процессе пленкообразования. В качестве мономерного ненасыщенного соединения обычно применяют стирол, реже диаллилфталат и другие соединения.

Для получения покрытий холодной сушкой из ненасыщенных полиэфиров и мономерного стирола в качестве инициатора используют перекиси бензоила, метилэтилкетона, циклогексанона, а также гидроперекись изо-

пропенилбензола (кумола).

Для ускорения распада перекисей применяют третичные амины (диметилалкилены) и соли поливалентных металлов (нафтенат кобальта). Ингибирующее влияние кислорода воздуха на процесс образования пленки из полиэфирных лаков устраняется добавлением к ним всплывающих добавок в виде парафина и др.

К растворам полиэфирных лаков обычно добавляют небольшое количество органических растворителей — 5—15% (ацетон, метилэтилкетон,

Работа № 14

Получение ненасыщенного полиэфира и лака на его основе

Исходное сырье

Этиленгликоль	
Этиленгликоль	12,6
	12,4
Фталевый ангидрид Малеиновый ангидрид Стирол	2 5,7
Стирол	11,3
Синтетические жирные кислоты	30,0
жирные кислоты	8
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	100%

Стирольный раствор, гидроперекись кумола (0,01% на лак), паста перекиси циклогексанола (перекиси циклогексанола — 60%, диметилфталата — 4%), гидрохинон, ацетон, пальмитиновая кислота.

Приборы: колба с мешалкой и холодильником;

термометр на 250°; стакан фарфоровый: вакуум-насос: баня масляная; баллон с СО2: электроплитка.

В колбу отвешивают 34,7 г этиленгликоля, 34,1 г диэтиленгликоля, 70,7 г фталевого ангидрида и 31,1 г малеинового ангидрида. После внесения всех компонентов нагревают масляную баню, подают в колбу углекислоту и после расплавления ангидридов включают мешалку. В колбе создается вакуум 20 мм рт. ст. Работа мешалки и подача СО2 не прекращается до конца синтеза полиэфира. Температуру в колбе постепенно поднимают до

180°. При этой же температуре массу выдерживают в течение 3—4 час. Затем ее поднимают до 210° и ведут полиэтерификацию, отбирая каждый час пробу для определения кислотного числа. Через 2 час. после достижения температуры 240° вакуум разрежают до 70 мм рт. ст.

По достижении кислотного числа 40 мг КОН каждые полчаса отбираются пробы для определения вязкости 70%-ного раствора смолы в этил-

Синтез проводится до тех пор, пока кислотное число будет не выше 35 мг КОН, а вязкость 70—75 сек. по ВЗ-4 при 20° для 70%-ного раствора смолы в этилацетате*.

При температуре 70° в полиэфирную смолу при работающей мешалке и непрерывном токе CO₂ вносят 0,027 г гидрохинона и 70 г стирола. Стирол вводят тремя равными порциями, добавляя каждую последующую поршию

после получения однородного раствора.

После растворения смолы к раствору добавляют 18,2 г 10%-ного раствора синтетических кислот и ведут перемещивание 10 мин. Затем небольшими порциями добавляют стирол до получения раствора с сухим остатком $61 \pm 1\%$.

Для получения полиэфирного лака раствор полиэфира с добавлением синтетических жирных кислот смешивается со стирольным раствором нафтената кобальта (с содержанием Со++ 1,5%) и инициатором (смесь гидроперекиси кумола с перекисью циклогексанола в соотношении 5,7:1 в расчете на 100%-ную перекись).

Состав лака

Раствор пол									•		1	00 г.	
Стирольный	pac	гво	рі	ғаф'	ген	ата	KÖ	бал	ьта	١.		0,65	
Инициатор					•			•	•	•		2,5	г.

Лак применяется для покрытия по дереву.

Показатели готового, продукта

Вязкость (по ВЗ-4 при 18—20°) 4	070	с е к.
Buchxanne upu temneparype 20 ± 2% n	- •	
относительной влажности воздуха не	_	
выше 60%	8 час.	•
Твердость пленки лака (по маятниковому		
прибору М-3)	0,45.	

Осиовной реакцией, происходящей при высыхании пленок ненасыщенных полиэфирных лаков, является реакция сополимеризации мономера и ненасыщенных полиэфиров. Указанная реакция приводит к образованию трехмерных структур.

Схематически этот процесс для этиленгликолевого полиэфира (малеиновой или фумаровой кислоты) и стирола может быть изображен следую-

щим образом:

^{*} По достижении указанных кислотного числа и вязкости обогрев колбы прекращают и массу охлаждают до 70°. Перед введением стирола вязкость должна быть около 100 сек. по ВЗ-4,

$$...-OC-CH-CH-COOCH_2-CH_2O-OCCH = \begin{bmatrix} CH-C_6H_5 \\ -CH_2 \end{bmatrix}_n$$

$$...-OC-CH-CH-COOCH_2-CH_2OOCH = \begin{bmatrix} CH_2O-OCH_2 \\ -CH_2O-OCH_2 \end{bmatrix}$$

$$= \text{CH-COOCH}_2 - \text{CH}_2 \text{OOCH--CHCOOCH}_2 - \text{CH}_2 \text{O} - \dots$$

$$= \text{CH-COOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OOC--CH--CH--COOCH}_2 - \text{CH}_2 \text{O} - \dots$$

7. Получение стирольно-бутадиенового сополимера

Стирольно-бутадиеновые латексы, содержащие в своем составе значительное количество сополимерного стирола (60—65%), широко применяются в качестве основы для изготовления строительных красок. Эти латексы Их применяют для изготовления красок в условиях, исключающих возможность коагуляции дисперсионной фазы. Для стабилизации красок иа основе стирольно-бутадиеновых латексов и других полимерных продуктов подобного типа вводят дополнительное количество эмульгаторов и стабилизаторов в виде поверхностно-активных веществ (типа олеината натрия, ОП-7, метилцеллюлозу, алигинаты и др. При получении пигментированных систем необходимо вначале стабилизировать пигменты поверхностно-активными веществами, после чего их смешивают с латексом.

Образование покрытия происходит за счет испарения воды с одновременным разрушением эмульсии. При этом мельчайшие частицы сополимера коавия получения стирольно-бутадиенового латекся.

Работа № 15

Получение стирольно-бутадиенового сополимера

Исходное сырье

Дивинил (рек Стирол (рект	тифик ат) н фи к ат)		35—40 65—60
		(кислотное число	
230-270)	• • • •	• • • • • • • • •	0,5

Лейканол*							٠.							0,25
Трилон «Б»	* ≥-													0,02
Персульфат	ка	ли	RI									,		0,45
Вода														
Персульфат	к	ал	ия	· (BB	οJ	'nП	П	DИ	C	.0	**	* *	
=42-43	%)			٠,				_	1	_	_		_	3.55
Некаль****	/U <i>j</i>						Ī							0.5

Приборы: автоклав с мешалкой;

сосуд Дюара; колба; стаканы;

водяная баня;

электронагреватель.

Водная фаза готовится в автоклаве, снабженном мешалкой. Сюда вносят 110 г дистиллированной воды, 0,5 г парафиновых кислот и 0,3 г NаОН. Перемешивание ведут до получения постоянного сухого остатка. Затем добавляют 3,5 г некаля и 0,25 г лейканола. Содержимое перемешивают. Готовая водная фаза анализируется на сухой остаток, рН, поверхностное натяжение, удельный вес и свободную и связанную щелочь.

В колбу вносят 100 мл дистиллированной воды и 5 г персульфата калия. Перемешивают до полного растворения. Во время приготовления раст-

вора и его хранения температура должна быть не выше 25°.

Автоклав испытывается на герметичность под давлением воздуха. В течение часа не должно быть падения давления. После проверки воздух выпускается, и автоклав продувается азотом до содержания кислорода не более 2%. Автоклав не должен содержать даже следов неозона, гидрохинона, солей железа и т. п.

До внесения компонентов в автоклав создается максимально возможный вакуум и засасывается требуемое количество приготовленной ранее водной фазы, которая охлаждается до 25°. Затем вводится 0,02 г трилона «Б» в дистиллированной воде. Воздух отсасывается из автоклава, затем туда подается азот и снова отсасывается воздух. Эту операцию повторяют дважды. Затем под давлением подают 60—65 г стирола и 35—40 г дивинила, включают мешалку и вводят раствор инициатора (0,45 г, считая на сухое вещество). После этого включают обогрев.

Началом реакции полимеризации считается время достижения температуры 50° . При сухом остатке 42-43% вводится 0.05 г персульфата калия и 0.5 г некаля, температура реакции повышается до 55° . В случае иеобхо-

димости температура поднимается до 60°.

Процесс считается законченным при достижении сухого остатка 47—48% и содержании неполимеризованного стирола не более 0,5%; при этом степень полимеризации мономеров должна составлять 97—100%.

Латекс должен храниться при температуре не ниже 10° и не выше 30°.

Показатели готового продукта

											1506
Содержание каучука	•	•	•	•	•	•	•	-	•	не	ниже 10 70.
Поверхностное натяжение (о)										не	выше об опн/см.
Содержание свободного стирола										не	более 1,0%.
.pH		_	_	_						не	ниже 9.
P			•								

^{*} Продукт конденсации формальдегида с нафталинсульфокислотами.

** Двунатриевая соль этилеиднаминтетраацетата.
*** с.о. — сухой остаток.

**** Натриевая соль бутилнафталинсульфокислоты.

В. МАСЛА (ПРЕПАРИРОВАННЫЕ) И СИККАТИВЫ

Растительные масла широко применяются для производства самых разиообразных пленкообразующих материалов: олиф, масляных лаков, алкидных смол, модифицированных маслами, эпоксиэфиров, сополимеров масел с другими мономерами, изомеризованных масел, масел, обработанных изоцианатами, и др.

Для получения высококачественных лакокрасочных материалов, содержащих масла, последние необходимо предварительно рафинировать. Обычно для рафинации растительных масел применяют щелочную или кис-

лотную обработку.

Одним из методов препарирования растительных масел является их полимеризация. Полимеризованные масла получаются нагреванием рафинированных масел. Полимеризацию льняного и периллового масел осуществляют при температуре до 300—315°; рыбьих жиров — при температуре 285—290°, а тунговое и отисиковое масло полимеризуют при 230°, но не выше 260°. Степень полимеризации контролируется измерением вязкости масел. Продолжительность полимеризации зависит от природы масла, заданной вязкости и температуры полимеризации. В процессе полимеризации йодное число масла уменьшается и оно темнеет. Для получения светлых полимеризованных масел процесс ведут под вакуумом. Полимеризованные масла применяются для производства масляно-смоляных лаков и эмалей, а также для изготовления литографских олиф.

Другим методом препарирования масел является их окисление кислородом воздуха при температуре от 70 до 140°. В результате такой обработки вязкость масел значительно увеличивается. Пленки окисленного масла желтеют сильнее, чем пленки полимеризованного, они менее стойки в процессе старения и энергично реагируют с основными пигментами. Окисленное льняное масло применяется для изготовления строительных эмалей, а также

для производства линолеума.

Для повышения способности масла высыхать за счет изменения положения двойных связей в остатках жирных кислот триглицеринов без изменения их количества применяют метод изомеризации (виутренней перегруппировки). При каталитической изомеризации масел происходит переход двойных связей из несопряженного положения в сопряженное

$$R$$
—CH=CH—CH₂—CH=CH— R — \rightarrow
 \rightarrow R —CH=CH—CH=CH—CH₂ R

Изомеризованные масла применяются в производстве лаков вместе с дегидрированным касторовым маслом. Дегидратация касторового масла дает возможность из невысыхающего масла получать высыхающее, образующее пленки высокого качества. Дегидрирование касторового масла идет в присутствии катализаторов: серной кислоты, свинцовых и кобальтовых солей жирных кислет, бисульфата натрия и др.

Касторовое масло содержит от 80 до 85% рицинолевой кислоты. В результате дегидратации в масле легко образуются триглицериды двух линолевых кислот: с сопряженными связями при девятом и одиннадцатом углеродных атомах и с несопряженными связями при девятом и двенадцатом углеродных атомах. Содержание кислот составляет по 40-42%, однако в дегидрированном касторовом масле, полученном в промышленных условиях, линолевой кислоты с сопряженными связями находится лишь 25-30%. Это объясняется тем, что остальная кислота вступила в реакцию полимеризации. Исследование реакции дегидратации касторового масла показало,

что это счень сложный процесс, сопровождающийся целым рядом побочных. реакций. В связи с этим процесс дегидратации касторового масла выразить. простым химическим уравнением невозможно.

Дегидрированное касторовое масло широко применяется для произволства алкидных смол, эпоксидных эфиров, полиуретановых покрытий и т. л.

В последнее время в практике лакокрасочного производства нашли-

применение малеинизированные масла.

При присоединении малеинового ангидрида к ненасыщенной части молекулы масла повышается ее термореактивность. Малеинизированные маслане отличаются повышенной способностью к высыханию, так как малеиновый ангидрид присоединяется к радикалу жирной кислоты по месту двойной связи, тем самым несколько замедляя окисление масла в процессе высыхания. Обработка малеиновым ангидридом льняного и соевого масел несколькоускоряет процесс их высыхания. Малеинизированные масла можно этерифицировать многоатомными спиртами (глицерином, пентаэритритом и др.). Для повышения термореактивности масел достаточно применить 2-10%ный малеиновый ангидрид. Малеинизированные масла применяют для модификации феноло-формальдегидных смол, а также для получения водорастворимых масел. Для этого малеиновый аддукт обрабатывают аммиаком или аминами.

Сиккативы представляют собой мыла тяжелых металлов (свинца, кобальта и марганца). В настоящее время наряду с указанными мылами применяют также соли кальция, цинка, железа и соли различных жирных. кислот. Сиккативы применяются для ускорения высыхания лакокрасочных материалов, содержащих высыхающие растительные масла или их жирныекислоты.

Их получают методом сплавления или осаждения. Осажденные сиккативы обладают лучшим цветом и содержат больше металла, чем плавленые сиккативы. Обычно сиккативы применяют в следующих соотношениях: 0,6% свинца, 0,04% кобальта и 0,004% марганца от веса масла или 0,3%... свинца и 0,03% кобальта от веса сухого остатка смолы.

Работа № 1

Рафинация масла

Исходное сырье

Масло льняное, отбельная глина.

Приборы: фарфоровый стакан на 200—250 мл; механическая мешалка с моторчиком;

воронка для горячего фильтрования; термометр:

электронагреватель.

100 г масла помещают в фарфоровый стакан на 200 мл, добавляют 10% отбельной глины и нагревают до 100° при размешивании в течение часа. После нагрева масло отделяют от отбельной глины на воронке для горячегофильтрования и испытывают по следующим показателям; наличие слизистых веществ в масле после обработки его глиной; цвет рафинированного масла по йодометрической шкале.

Получение полимеризованного масла

Исходное сырье

Льняное масло.

Приборы: стакан фарфоровый на 500 мл; термометр;

электроплитка.

300 г льняного масла, освобожденного от слизистых веществ, помещают в фарфоровый стакан, быстро нагревают до 280° и выдерживают при этой температуре 6 час. (Процесс можно вести в токе СО2). После 4—5 час. нагрева отбирают пробы для определения вязкости. При этой же температуре можно вести полимеризацию в присутствии 1% одного из следующих катализаторов: PbO, CaO, ZnO в течение 5 час. Сырое льняное масло полимеризуют в присутствии 2% кальций-цинкового резината, применяемого в качестве стабилизатора при нагревании до 200°. Резинат растворяют в масле. Затем доводят температуру масла до 280° и нагревают 6 час.

Полимеризацию масла можно вести также при температуре 300° в течение 5 час. Полимеризация льняного масла происходит за 25 мин. при

температуре 320° и давлении 740 мм.

Полимеризацию древесного масла нужно вести при особых температурных условиях или в смеси с другими маслами или с канифолью. В смеси с льняным древесное масло (в соотношении 1:1, 2:1 и т. д.) полимеризуют 1—2 час. при температуре 250—270°. Полимеризацию древесного масла в присутствии 30% канифоли проводят в течение 1—2 час. при температуре 280—300°. Для получения полимеризационного древесного масла его нагревают до 250°, охлаждают до 200°, вновь нагревают до 240°, дают остыть до 200°, нагревают до 230° и опять охлаждают, повторяя эту операцию несколько раз до получения древесного масла определенной степени

Примечание. Определение скорости желатинизации древесного масла проводят следующим образом: 5 мл древесного масла помещают в пробирку, зажатую в деревянный штатив, затем пробирку с маслом вносят в нагретую до 230° масляную баню и одновременно пускают секундомер. Постепенно помешивая стеклянной палочкой содержимое пробирки, наблюдают момент желатинизации. Время отсчитывают по се-

Готовый продукт испытывают по следующим показателям: вязкость, коэффициент рефракции, кислотное и йодное числа, скорость высыхания

Работа №3

Получение оксидированного масла

Исходное сырье

Масло льняное.

Приборы: оксидатор;

водоструйный насос;

термометр;

масляная баня;

электроплитка.

150 г сырого льняного масла помещают в пробирку для оксидации, опущенную в масляную баню, и нагревают до 105°, после чего начинают продувать воздух через барбатер. Окисление ведут 5—10 час., количество воздуха должно составлять примерно 0,5 л в минуту. Окисление масла можно проводить в присутствии 1—3% одного из катализаторов (смеси марганца и нафтената кальция или свинцово-марганцевого сиккатива). Готовый продукт испытывают по следующим показателям: вязкость оксидированного масла, коэффициент рефракции, кислотное число, число омыления и йодное число, содержание оксикислот, перекисей и альдегидов, время высыхания с сиккативом.

Работа №4

Получение дегидратированного касторового масла

Исходиое сырье

Масло касторовое, бисульфат натрия.

Приборы: трехгорлая колба с мешалкой и трубкой для подачи СО2;

термометр:

масляная баня:

фарфоровый стакан емкостью 1 л с мешалкой;

электроплитка.

В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и трубкой для подачи СО2, вносят 300 г касторового масла. Содержимое колбы нагревают до 100-110°, затем включают мешалку и начинают подавать СО2. После этого в колбу добавляют 6 г бисульфата натрия, постепенно поднимая температуру до 220—230°. При этой температуре смесь выдерживают 1—1,5 час. до получения вязкости 80—100 сек. (по ВЗ-4 при 20°). После получения указанной вязкости обогрев выключают и массу охлаждают до комнатной температуры.

Затем определяют вязкость, кислотное число, гидроксильное число и

число омыления.

300 г касторового масла нагревают в фарфоровом стакане до 120°, после чего вводят 7,5 г свинцово-марганцевого плавленого линолеата илирицинолеата и тщательно размешивают. Затем нагревают содержимое стакана до 280—290° и полимеризуют при этой температуре 7 час., отбирая пробы по 100 г через 3 и 5 час.

Если дегидратированное касторовое масло имеет высокое кислотное число (30-40), его этерифицируют глицерином. Последний берут в количестве 1-2% от веса массы и нагревают с маслом 1 час при 280°. В дегидратированном касторовом масле определяют вязкость, коэффициент рефракции, гидроксильное, кислотное и йодное числа.

Получение жирных кислот дегидратированного касторового масла. В фарфоровый стакан емкостью 1 л, снабженный мешалкой, вводят 250 г

дегидратированного касторового масла и 250 г воды.

Массу при перемешивании нагревают на электрической плитке до 50-60° и постепенно вводят 15%-ный раствор щелочи в количестве 485 г для КОН и 350 г для NaOH. Всю массу нагревают до 95—105° при постоянном перемешивании и ведут омыление в течение 2—3 час. Полноту омыления проверяют на растворимость в воде. После полного омыления в массу добавляют 350 г 20%-ного раствора H₂SO₄ (для NaOH) или 325 г 20%-ного раствора НСІ (для КОН).

Разложение мыла продолжается в течение 2—3 час. Затем массу охлаждают, а воду сливают через делительную воронку. Выделившиеся в осадок кислоты промывают в делительной воронке до полного удаления ионов SO₄" (проба с BaCl₂). Промытые кислоты высушивают под вакуумом при температуре 50-70°. Потом определяют кислотное число, число омыления, гидроксильное число, диеновое число, коэффициент преломления.

Получение малеинизированного тунгового масла

Исходное сырье

Тунговое масло Малеиновый ангидрид	•	:	•	:	•	:	•		•	90 10
									•	100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником; электронагреватель (до 200—250°); термометр (до 200—250°); баллон с CO₂.

В реактор вносят 135 г тунгового масла и после нагрева до температуры 125—130° постепенно (в течение 15—25 мин.) вводят 15 г малеинового ангидрида. Над поверхностью реакционной массы пропускают ток СО₂. Затем ее нагревают до 180°. При этой температуре смесь выдерживают 1,5—2 час. до тех пор, пока содержание свободного ангидрида не будет превышать 2,5%, а вязкость (по ВЗ-4 при 18—20°) будет равна 9—12 мин.

Продукт применяется для пластификации феноло-формальдегидных смол. Готовая смола проверяется по следующим показателям: вязкость по ВЗ-4, содержание свободного малеинового ангидрида.

Работа №6

Получение изомеризованных жирных кислот и растительных масел

Исходное сырье

Льняное масло (или подсолнечное, или соевое), этиленгликоль, NaOH, H₂SO₄, флуоредин, бентонит, силикагель, каолин. Приборы: автоклав;

фарфоровый стакан на 300—500 мл; термометр.

100 г льняного, подсолнечного или соевого масла, 15 г NаОН и 100 г воды помещают в автоклав и нагревают 4 час. при температуре 222—235°. Продукты омыления переносят в фарфоровый стакан и ведут разложение мыла 40%-ной серной кислотой, затем продукт промывают и сушат при 105—110° в шкафу, в котором пропускают СО2. Изомеризацию льняного, подсолнечного или соевого масла можно провести и другим способом: 250 г масла. 40 г NаОН и 250 г этиленгликоля нагревают 3—5 час. в колбе с обратным холодильником при температуре 180—185°. Затем продукт выделяют 40%-ной серной кислотой. У полученных изомеризационных жирных кислот определяют коэффициент рефракции, йодное число, кислотное число и число омыления.

Изомеризованные жирные кислоты используют для получения алкидных смол и глицериновых эфиров (при температурах 200, 250 и 280°).

Для получения изомеризованного масла берут 200 г масла (льняного, подсолнечного или соевого), помещают в фарфоровый стакан и при постоянном размешивании нагревают при температуре 250—280° с 1—10% одного из катализаторов (флуоредин, бентонит, силикагель, каолин). Нагревание ведут в зависимости от количества и типа катализатора от 3 до 5 час. в присутствии СО2 или N2. У изомеризованного масла определяют удельный вес, вязкость, коэффициент рефракции, йодное число и т. п.

Работа №7

Получение сиккативов

Исходное сырье

Канифоль, льняное масло, асидол, NaOH, жирные кислоты льняного масла, PbO, пиролюзит, известь, уксуснокислый свинец, хлористый марганец, сернокислый кобальт.

Приборы: фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой;

термометр; электроплитка.

Получение плавленых резинатов. 100г канифоли нагревают в фарфоровом стакане до 240° и при размешивании добавляют небольшими порциями 5% СаО. Смесь нагревают до достижения прозрачной капли на стекле, и у полученного продукта определяют кислотное число, температуру размягчения по Кремер—Сарнову и растворимость в масле (1 часть резината и 2 части масла при 240°).

Для получения резината свинца 100 г канифоли нагревают (в фарфоровом стакане) до 220—250°, после чего при помешивании постепенно добавляют 15 г глета, растертого в небольшом количестве льняного масла (готовность определяют по прозрачности капли на стекле). Растворимость готового продукта определяют при 130—150° в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле.

Резинат марганца получают следующим образом: 100 г канифоли нагревают до 170° и постепенно добавляют 8—15 г пиролюзита (высушенного при температуре 110—120°, хорошо размельченного и содержащего 50—60% перекиси марганца). Пиролюзит вводят при энергичном размешивании и после введения очередной порции следят за тем, чтобы осела пена, а потом добавляют следующую порцию пиролюзита.

После внесения всего количества пиролюзита температуру реакционной смеси доводят до 240—250° и выливают ее на противень. Устанавливают процент потерь и определяют растворимость резината в скипидаре, уайтспирите и льняном масле при температуре 110—150°.

Для получения свинцово-марганцевого резината 100 г канифоли нагревают до 220° и, перемешивая, постепенно прибавляют смесь из 4 г окиси свинца и 2,5 г пиролюзита. Затем температуру поднимают до 280° и резинат испытывают по следующим показателям: цвету, прозрачности, растворимости, активности*.

Получение плавленых линолеатов и нафтенатов. 100г жирных кислот льняного масла нагревают до 100° и постепенно при размешивании вводят 20 г PbO. Определяют выход и растворимость линолеата свинца в скипидаре,

уайт-спирите и льняном масле при 130—150°.

Для приготовления линолеата марганца 100 г жирных кислот льняного масла нагревают до 250° и постепенно при помешивании вводят 10 г пиролюзита, борнокислого марганца или гидрат окиси марганца. Затем температуру повышают до 300° и заканчивают процесс.

Плавленый нафтенат свинца получают следующим образом: 100 а асидола нагревают до 100—105° и постепенно при помешивании вводят 20 г РвО. Процесс заканчивают при получении однородной массы. Готовые продукты испытываются по тем же показателям, что и резинаты.

^{*} Сырое льняное масло с добавлением 10%-ного сиккатива (по объему) должис высыхать от пыли при температуре 18—20° не более чем за 7 час.; полностью — чере:

Получение осажденных резинатов, линолеатов и нафтенатов

(Сырье и приборы см. в работе № 7)

Осажденный резинат свинца готовят следующим образом: 100 г канифоли омыляют 10%-ным раствором NaOH (10 г). После омыления прибавляют при нормальной температуре 41 г уксуснокислого свинца, растворенного в 500 мл воды. Свинцовая соль абиетиновой кислоты выпадает в виде осадка. При избытке щелочи одновременно может выпадать гидрат окиси свинца, препятствующий растворению резината в растворителе. Добавление водного раствора соли к раствору мыла ведут при постоянном перемешивании. Полученный осадок переносят на воронку Бюхнера, промывают теплой водой и сушат при температуре 70—80°.

Осажденный резинат марганца готовят путем взаимодействия канифольного мыла с 22—23 г хлористого марганца, растворенного в 220—230 мл воды. Определяют растворимость осажденных резинатов в скипидаре, уайтспирите и льняном масле при 130—180°.

Осажденный линолеат свинца и марганца готовят аналогично осажденному резинату свинца с той лишь разницей, что вместо канифоли используют льняное масло. Омыление масла ведут едкой щелочью в количестве несколько меньшем (на 5-7%) против рассчитанного по числу омыления масла. Воду из линолеатов после промывки удаляют путем нагрева до тем-

Удаление воды можно проверить, растворяя осадок сиккатива в скипидаре или уайт-спирите (1:1). Линолеат растворяется, а вода отстаивается в отдельный слой. Осажденные линолеаты при хранении на воздухе теряют способность легко растворяться в масле, ввиду чего их сразу же после получения необходимо растворять в льняном масле в отношении 1:1

Для получения осажденного нафтената свинца или марганца 100 г асидола омыляют 10%-ным раствором щелочи при 100°, предварительно определив кислотное число асидола для расчета необходимой для омыления щелочи. После омыления асидола берут 2-3 г полученного мыла и обрабатывают его в делительной воронке 2 н. Н₂SO₄. Нафтенатовые кислоты извлекают серным эфиром. Эфирную вытяжку промывают водой до нейгральной реакции (по метилоранжу), высушивают сернокислым натрием, отфильтровывают и отгоняют эфир и определяют кислотное число асидола.

По кислотному числу асидола, выделенного из мыла, рассчитывают соличество углекислого свинца, хлористого марганца или сернокислого обальта, необходимое для получения нафтенатов. К полученному мылу, азбавленному достаточным количеством воды, добавляют 10%-ный расвор указанной выше соли. При реакции обменного разложения нафтенаовые соли свинца или марганца выпадают в виде осадка, который после гделения водного слоя промывается теплой водой и сушится при 70—80°. ысушивание нафтенатов можно производить путем их растворения в скиидаре или уайт-спирите в отношении 1:1.

У осажденных нафтенатов определяют растворимость в скипидаре, ит-спирите и льняном масле при 130—150°, а также их активность.

Методические указания

В главе IV приведены 53 работы, составленные на основе современной лимерной химии.

В разделе А даются работы по важнейшим типам поликонденсационных смол (алкидные смолы, феноло-формальдегидные смолы, эпоксидные смолы, мочевино-меламино-формальдегидные смолы и др.).

В разделе Б приведено 15 работ по синтезу полимеризационных смол.

имеющих наибольшее промышленное значение.

В разделе В дано 8 работ по препарированию растительных масел и изготовлению сиккативов.

Приводимые работы могут быть использованы в двух направлениях:

1. При прохождении лабораторного практикума по курсу «Химия высокомолекулярных соединений». Студенты-заочники с учетом практического опыта работы на производстве и в соответствии с заданием преподавателя могут выполнять следующие работы:

по разделу А — № 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 14, 15, 24, 28, 29;

по разделу Б — № 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12.

2. При прохождении лабораторного практикума по курсу «Химия и технология пленкообразующих веществ» студент выполняет работы по каждому из разделов А, Б и В. Согласно заданию ведущего практикум преподавателя и с учетом опыта практической работы по синтезу поликонленсационных смол рекомендуется выполнить не менее одной-двух работ по каждому виду смол (полиэфирные, феноло-формальдегидные, мочевиноили меламино-формальдегидные, эпоксидные); по синтезу полимеризационных смол — не менее двух-трех работ (например, получение винилового полимера, стирольного полимера, перхлорвиниловой смолы); по препарированию масел и изготовлению сиккативов — не менее одной работы по каждому вилу.

При выборе задания следует учитывать работы по синтезу искусственных смол различными методами: эмульсионным, в растворителе, плавле-

ния (в блоке), приведенными в главе III.

\cdot ЛИТЕРАТУРА

Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. Госхимиздат, 1959, стр. 84-163.

Кор шак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии,т. І. Изд-

во АН СССР, 1953, стр. 194—257; 338—419; 431—473; 481—530. Киселев В. С. Олифа и лаки. Госхимиздат, 1948.

Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ. Госхимиздат, 1961, crp. 147—237; 361—505.

ГЛАВА IV

способы изготовления лаков и красок

1. Общие сведения о пленкообразующих материалах

Высокомолекулярные соединения, применяемые в лакокрасочной промышленности, имеют различную природу: простые эфиры (целлюлозы), углеводороды (полиэтилен, каучук), галоидопроизводные (поливинилхлорид и дополнительно хлорированный поливинилхлорид, названный в технике перхлорвиниловой смолой), полиспирты (поливиниловый и полиаллиловый), производные полиспиртов (поливинилбутираль и др.). Некоторые органические вещества, например высыхающие масла, переходят в высокомолекулярные соединения в процессе пленкообразования.

В зависимости от характера процесса образования пленки А. Я. Дрин-

берг разделяет пленкообразователи на следующие группы:

а. Термопластичные пленкообразователи (поливинилацетат, эфиры целлюлозы, поливинилацетали и др.); при нагревании размягчаются, при охлаждении затвердевают.

б. Термореактивные пленкообразователи (феноло-альдегидные смолы и др.); при нагревании необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

в. Самоокисляющиеся пленкообразователи (высыхающие масла, алкиды и др.); способны к химическим превращениям и без нагревания, благодаря присоединению кислорода воздуха. Обычно самоокисляющиеся пленкообразователи термореактивны.

г. Пленкообразователи (полиуретановые, химически реактивные, феноло-альдегидные смолы и др.), превращающиеся под влиянием химических соединений в высокомолекулярные пленки без присоединения кислорода

воздуха.

Пленкообразующие жидкости, изготовленные из растительных масел, называются олифами (самоокисляющиеся); пленкообразующие жидкости, изготовленные из смеси растительных масел и искусственных смол, называются масляными лаками (термореактивные, самоокисляющиеся); пленкообразующие вещества, изготовленные из высокополимерных соединений (смол), называются смоляными лаками (они могут быть термопластичными или термореактивными).

Пленкообразующие вещества, изготовленные на основе эфиров целлюлозы и содержащие смолы, масла, пластификаторы, растворители, иазы-

ваются эфироцеллюлозными лаками.

Большинство высокомолекулярных соединений используется для получения пленок-покрытий из растворов. В последнее время найдены условия, позволяющие применять высокополимерные вещества (синтетические

латексы) в виде водных дисперсий.

При использовании в качестве пленкообразователей синтетических смол, эфиров целлюлозы и т. п. возникает необходимость применения пластифицирующих веществ — пластификаторов, представляющих собой нелетучие соединения, сохраняющиеся в лаковой пленке после ее высыхания и сообщающие ей эластичность.

Пластификаторы, применяемые в лакокрасочной технологии, полжны обязательно совмещаться с растворителями и пленкообразующими веществами; в противном случае пленка может оказаться неодноролной.

Пластификаторы должны обладать возможно более низкой упругостью паров, иметь как можно более низкую температуру плавления, быть устойчивыми к действию света и атмосферным влияниям, быть бесцветными, без запаха, химически стойкими, обладать способностью растворять высокополимерные вещества и другие лаковые компоненты.

По механизму пластификации необходимо сказать следующее. Как известно, молекулы пленок термопластичных высокомолекулярных соединений связаны между собой силами побочных валентностей. Эти силы слабее сил первичной валентности или непосредственной химической связи и благодаря этому могут быть без особого труда нейтрализованы или связаны.

Относительно небольшие молекулы применяемых пластификаторов, распределяясь между молекулами полимерного соединения, эффективно нейтрализуют большую часть сил побочных валентностей. Это обуславливает большую свободу взаимного передвижения молекул полимерного соединения и соответственно повышает его эластичность. При этом силы когезии между макромолекулами уменьшаются и одновременно уменьшается прочность пленки на разрыв.

Наиболее часто употребляемыми в настоящее время пластификаторами являются дибутилфталат, ди-о-октилсебацинат, трикрезилфосфат, хлорированный дифенил, полиэфирные смолы, алкидные смолы и др.

2. Краткие сведения о способах пленкообразования

Как известно, переход растворов или сплавов полимерных материалов в аморфное твердое состояние называется процессом пленкообразования, Образование лакокрасочной пленки из низкомолекулярных, а также из высокомолекулярных веществ может осуществляться за счет различных процессов: испарения растворителей (спиртовые, нитроцеллюлозные, поливиниловые лаки), окислительных процессов (масла и модифицированные маслами смолы), процессов конденсации (мочевино-меламино-феноло-формальдегидные смолы), процессов полимеризации (стиролсодержащие смолы и т. д.), а в случае использования латексов — за счет коалесценции (слипания макромолекул).

В последние годы предложены новые методы нанесения высокополимерных соединений с целью пленкообразования из расплавов (газопламенное распыление), за счет химических реакций (эпоксидные смолы) и др.

Известно, что пленкообразующие вещества классифицируются как по виду (природе) пленкообразующей основы, так и в зависимости от эксплуа-

тационных требований к покрытию.

Чистые пленки, получаемые только из растворов пленкообразующих веществ, особенно природного происхождения, в большинстве случаев недостаточно атмосферостойки и водопроницаемы. Поэтому в технике чаще используют пигментированные покрытия. Следовательно, при выборе исходных материалов для составления красок и эмалей внимание должно быть сосредоточено не только на выборе пленкообразующей основы, но

также и на подборе соответствующих пигментов. В процессе пленкообразования имеет значение и летучая часть лаков и красок. Речь идет о растворителях и разбавителях, характеристика которых приводится в табл. 5, 6-(стр. 69, 70). Все же из перечисленных компонентов, входящих в составлаков и красок, связующая основа — главная составная часть.

Связующая основа связывает частицы пигмента и обеспечивает прили-

пание покрытия к окрашиваемой поверхности.

Если известны технические требования на данное покрытие, можноопределить, какой тип связующего больше подходит для данного случая. Например, если технические требования предусматривают высокую стойкость покрытия к щелочам, то связующие типа высыхающих масел, алкидов или других полиэфиров непригодны из-за присутствия в них сложноэфирных групп, склонных к омылению под действием щелочей. Если требуется стойкость к окислению при высоких температурах, не следует применятьсмолы, содержащие значительное количество ненасыщенных высокомолекулярных углеводородов. В ряде случаев выбор связующего определяется: не только его химической стойкостью, но и адгезионными свойствами; так, например, при решении вопроса о коррозионной защите подводной части судов целесообразность использования стабильных углеводородных смолсомнительна вследствие их плохой адгезии. В этом случае предпочтительнее применять масляно-смоляные лаки с меньшей химической устойчивостью, но с лучшей адгезией, чем у углеводородных или виниловых смол. Несмотря на то, что пленка высокомолекулярных синтетических смол разрушается медленнее, чем пленка масляных лаков, плохая адгезия смоляных покрытий приводит к процессу коррозни под пленкой и тем самым ликвидирует преимущества, создаваемые высокой химической стойкостью пленки.

Стоит заметить, что выбор пленкообразующей основы, обладающей химической устойчивостью и высокими адгезионными качествами, произвести довольно трудно, так как пленкообразующие основы с химической структурой, обеспечивающей хорошую адгезию, часто обладают низкой химической устойчивостью. Именно поэтому обычно используют разнослойные покрытия. Большое значение при выборе типа связующего имеет также знание способов образования пленки, обеспечивающих получение пленки с оптимальными свойствами. В связи с этим о главных способах пленкообра-

зования необходимо помнить следующее.

Образование пленки путем химических реакций. Способ основан на том, что связующее из подвижной жидкой формы переходит в твердую аморфную структуру за счет действия определенных химических реакций. К таким реакциям относится окисление (в случае применения высыхающих масел) или полимеризация, происходящая при горячей сушке. Для материалов указанной структуры удаление разбавителя путем испарения совершенно недостаточно для получения высококачественной пленки.

В этот класс связующих термореактивного типа или отвердевающих в результате химических процессов входят высыхающие масла (алкиды, масляные лаки, модифицированные высыхающие масла, эпоксидные смолы), формальдегидные конденсационные смолы (фенольные, мочевинные), алли-

ловые смолы и полиуретаны.

Образование пленки из растворов смол. При этом способе используются связующие, состоящие из стабильных смолообразных веществ, обладающих термопластичностью, растворимостью и химической устойчивостью. Образование пленки из раствора этих смол заканчивается вместе с полным испарением растворителя. К этой группе материалов относятся нитроцеллюлоза и многие другие сложные и простые эфиры целлюлозы, большинство виниловых смол (полиакрилаты или полиметакрилаты), стирольные смолы, некоторые полиэфирные смолы, поливиниловые эфиры, полиэтилен, политетрафторэтилен и др. Этот класс связующих, сравнительно недавно вошедший в технологию покрытий, уже приобрел важное промышленное значение, особенно в тех случаях, когда нельзя применять высокотемпературную

сушку покрытий.

Образование плеики из расплавов смол. В последние годы установлено. что смолы, имеющие среднюю или трудную растворимость, могут быть расплавлены. При этом свойства расплавленных смол существенно не изменяются. Установлено, что с помощью растворителя или пластификатора достигается снижение точки плавления смол и при этом получается расплав. или горячий раствор. При охлаждении расплавленные смолы, или горячие растворы, превращаются в твердый гель в результате коалесценции. При этом способе пленкообразования разбавитель или совсем не нужен, или же играет второстепенную роль как средство снижения точки плавления. Основным же процессом является плавление и остывание расплава смол. Метод расплава применяется при нанесении окунанием расплавленных изоляционных лаков, при нанесении горячих растворов полиэтилена, при газопламенном распылении смол.

Пленкообразование в результате применения дисперсионных смол. Принцип метода заключается в том, что в летучем нерастворителе диспергируют частицы полимера. Данный способ не исключает применения растворителя, но в этом случае имеется возможность не ждать, пока полимер полностью растворится. Условия получения покрытия подобны условиям получения дисперсии пигментов в обычных связующих, где смола вместе с пигментом является частью диспергированной фазы, а не частью связующего. При диспергировании связующего в воде получается латекс или эмульсия; частицы смолы концентрируются и осаждаются в результате испарения диспергирующей среды. При этом образуется однородная плотная пленка за счет коалесценции. Дисперсионный метод образования пленки — важнейшее достижение технологии лаков и красок за последние годы. Он открывает большие возможности использования химически стойких термопластичных смол, таких как поливиниловые, нерастворимые синтетические каучуки и политетрафторэтилены. Ниже, в качестве примера характеризуются полимерные пленкообразователи на основе кремнийорганических соединений. Кремнийо рганические полимеры получают двумя основными способами: путем замещения и путем прямого синтеза. В методе замещения применяются такие соединения кремния, как четыреххлористый кремний или тетраэтилортосиликат. Галоидная или сложноэфирная группа заменяется органическими группами в результате простых или сложных реакций. Основные химические реакции обоих указанных методов сводятся к следующему.

1. Реакция Гриньяра:

$$RMg Cl + Si Cl_4 \rightarrow R_2 Si Cl_2 + Mg Cl_2$$

 $R_3 Si Cl$

2. Прямой синтез:

Органохлорсиланы могут быть получены любым из методов и разделены дистилляцией на различные промежуточные продукты. При этом процесс может протекать в две стадии: сначала происходит гидролиз, а затем конденсация.

3. Гидролиз:

$$\begin{array}{l} R_1 \operatorname{Si} \operatorname{Cl}_3 & R_1 \operatorname{Si} \operatorname{(OH)}_3 \\ R_2 \operatorname{Si} \operatorname{Cl}_2 + X \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \to R_2 \operatorname{Si} \operatorname{(OH)}_2 + \operatorname{HCl} \\ R_3 \operatorname{Si} \operatorname{(OH)} & R_3 \operatorname{Si} \operatorname{(OH)} \end{array}$$

органосиланолы

4. Конденсация:

$$R_{1} \text{Si (OH)}_{3} - H_{2} \text{O} \qquad | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$R_{2} \text{Si (OH)}_{2} \longrightarrow -\text{Si-O-Si-O-Si-R}$$

$$R_{3} \text{Si (OH)} \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$R \qquad O \qquad R$$

$$-\text{O-Si-O-}$$

$$R$$

Строение и свойства конечного продукта определяются введенным органическим радикалом, а также степенью замещения. Степень замещения или отношение R: Si зависит от выбора промежуточных органохлорсиланов. Например, если органодихлорсилан (R_2 SiCl₂, где R — метильная группа) подвергнуть гидролизу, а затем конденсации, получается жидкий полимер линейного или циклического строения:

Для регулирования вязкости полимера в качестве агента, обрывающего цепь, может быть введено монсфункциональное звено, например триметилмонохлорсилан. Промежуточные продукты, полученные из моно- и дифункциональных хлорсиланов, жидки и не затвердевают, так как не имеют поперечных связей. Поперечные связи, характерные для смолообразного строения, могут быть получены в полимерах, содержащих трифункциональные или тетрафункциональные элементарные звенья. Варьированием органических радикалов и отношения R/Si можно получить смолы с различными свойствами: от весьма гибких и медленно твердеющих до твердых, хрупких и быстро твердеющих. Силиконовые продукты независимо от того, в каком состоянии они находятся, -- жидком, смолообразном или каучукоподобном — обладают рядом ценных свойств: стабильностью в больших температурных пределах (от —80° до 200°), высокой влагоустойчивостью, высокой химической стойкостью, а также хорошими диэлектрическими характеристиками. В лакокрасочной промышленности эти смолы могут быть использованы как для обычных, так и для специальных защитных покрытий.

3. Пигменты

Для придания цвета различным пленкообразующим материалам применяют пигменты, представляющие собой высокодисперсные нерастворимые в воде цветные порошки минерального или органического происхождения, обладающие высоким коэффициентом преломления.

К пигментам предъявляются следующие требования:

а) укрывистость, т. е. способность закрывать грунт, на который наносят краску, так, чтобы он не просвечивал сквозь слой краски. Укрывистость зависит от разности показателей преломления пигмента и связующего:

б) интенсивность окраски, т. е. способность пигмента при смешении

его с другими пигментами придавать свой цвет получаемой смеси:

в) маслоемкость (количество масла в граммах, которое расходуется для получения пасты из 100 г пигмента):

г) дисперсность (размер частиц пигмента);

д) светостойкость:

е) отсутствие меления (выделение пигмента из покрытия при старении);

ж) атмосферостойкость — стойкость пигмента к действию кислорода воздуха, солнечного света, влаги и колебаниям температуры;

з) стойкость к воздействию химических реагентов (стойкость к щело-

чам и кислотам).

Пленкообразователи в виде суспензии, состоящей из масла и пигментов, называются масляной краской. Пленкообразователи, в состав которых входят смолы или эфиры целлюлозы, называются эмалями, или эмалевыми красками. При большом содержании пигментов и минеральных наполнителей пленкообразователи называются пигментными пастами. Пигментированные пленки обладают значительно большей устойчивостью к действию влаги и атмосферных влияний, чем пленки, не содержащие пигментов.

И. В. Акимов делит пигменты по их коррозионной стойкости на ингибиторные, нейтральные и пигменты-стимуляторы. К ингибиторным относятся алюминиевая пудра, цинковая пыль, хроматы и др.; к нейтральным — окислы железа, барит, окись кремния; к стимуляторам — сажа,

графит.

При проникании влаги через красочную пленку, содержащую ингибиторные пигменты, процесс коррозии протекает медленнее. Коррозионная стойкость пигментов нейтральной группы меньше, при этом продукты коррозии поднимают пленку, ускоряя тем самым процесс коррозии. В красочных покрытиях, содержащих пигменты-стимуляторы, коррозия протекает еще интенсивней.

Пигменты, входящие в состав лакокрасочной пленки, оказывают влия-

ние на ее старение.

Е. Ф. Беленький и И. В. Рискин делят пигменты по цвету на две основные группы: ахроматические и хроматические.

К ахроматическим пигментам относятся белые, черные и серые.

Белые пигменты

Цинковые белила представляют собой чистую окись цинка. Они нестойки к действию щелочей и кислот, но стойки к действию сернистых газов. Применяются для получения красок, не подвергающихся воздействиям атмосферы.

Литопон состоит из смеси сернистого цинка и сернокислого бария. Он весьма стоек к действию извести и щелочей; не чернеет от действия сернистого газа и сероводорода. Светопрочность литопона в масляных красках

неудовлетворительна.

Титановые белила представляют собой соединение двуокиси титана с наполнителями (баритом, цинковыми белилами). Двуокись титана стойка к действию щелочей, извести, кислот, сероводорода и сернистого газа. Для атмосферостойких покрытий применяется двуокись титана рутильной модификации.

Белые наполнители. Мел (СаСО₃) нерастворим в щелочах; в кислотах (азотной и соляной) растворяется; барит сернокислый (BaSO₄) стоек к

действию щелочей и извести, к нагреванию и весьма светопрочен

Черные пигменты

Сажа представляет собой аморфные частички углерода, размером 0,1—2 μ . Отличается стойкостью к действию щелочей, извести и света.

Серые пигменты

Алюминиевая пудра марки ПАК-3 и ПАК-4.

К хроматическим пигментам относятся все цветные пигменты.

Желтые пигменты

Желтый **железоокисны**й (желт**ая** окись железа) представляет собой **г**идрат окиси железа.

Охра представляет собой пленку, окрашенную гидратом окиси железа. Сиены содержат железа (Fe_2O_3) до 35—70% и кремневую кислоту. Отличаются более коричневым оттенком по сравнению с охрой. Обладают плохой укрывистостью.

Пигмент светопрочный 2,3 желтого цвета относится к классу азокрасителей.

Красные пигменты

Мумия естественная состоит из окислов железа и алюминия. Различают следующие сорта мумии: мумия глинистая, содержащая не менее 20% безводных окислов железа; мумия железоокисная с содержанием безводных окислов железа выше 35%; мумия бокситовая, содержащая не менее 16% окислов железа.

Мумии устойчивы к действию щелочей, света и атмосферных воздействий.

Сурик железный представляет собой природную окись железа (от 70 до 90%) с примесью глинистых веществ и дисперсного кварца. Устойчив к действию щелочей, атмосферных факторов и света.

Марсы красные состоят в основном из окислов железа. Отличаются высокой укрывистостью, стойки к щелочам, свету и действию атмосферы. Пигмент алый светопрочен, устойчив к действию щелочей и кислот.

Коричневые пигменты

Умбра представляет собой глинистую породу — продукт выветривания железосодержащих руд, в состав которых входит 6—16% окиси марганца.

Зеленые пигменты

Окись хрома содержит 98—99,5% Cr_2O_3 . Пигмент устойчив к действию крепких щелочей и кислот, отличается высокой свето- и атмосферостойкостью. Пигмент обладает невысокой укрывистостью и красящей способностью.

Пигмент зеленый фталоцианиновый светопрочен.

Синие пигменты

Пигмент голубой фталоцианиновый.

Ультрамарин представляет собой алюмосиликат, содержащий натрий и серу. УС — ультрамарин специальный; УМ-1, УМ-2 и УМ-3 применяются для малярных красок.

4. Наполнители

Наполнители представляют собой тонко измельченные порошки минерального происхождения, применяемые для придания специальных св йств лакокрасочным покрытиям (матовости, атмосферостой ости, химической

стойкости и др.). В качестве наполнителей используют тальк, барит, микрослюду, микроасбест, магнезию, двуокись кремния и др.

Технология приготовления лакокрасочных материалов зависит от того, к какому основному виду продукции относится исходный материал.

В данной главе приведены лабораторные работы по изготовлению лаков на основе эфиров целлюлозы, карбинольной смолы, эпоксидных смол, непредельных полиэфиров, сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом и др.

В этой же главе даны способы изготовления нитроэмалей, эмалей на основе перхлорвиниловой смолы, эмалей, содержащих в качестве связующего сополимер винилхлорида с винилидеихлоридом, алкидно-меламинных, эпоксидных и алкидно-стирольных эмалей, водоразбавляемых красок, а также способы изготовления различных грунтов и эмалей. Работы по изготовлению указанных материалов даны с учетом наиболее распространенных в практике.

А. ЛАКИ

Работа № 1

Получение нитрошеллачной политуры

Исходное сырье

Коллоксилин спирторастворимы	ій 2,6
Смола циклогексанон-формальд гидная (ЦФ)	1,3
Шеллак (10%-ный раствор).	33,0
Дибутилфталат	0,8
Трикрезолфосфат	0,4
Бутилацетат	3,1
Этилцеллозольв	12,4
Спирт этиловый	37,1
Бутанол	3,1
Толуол	6,2
	100%

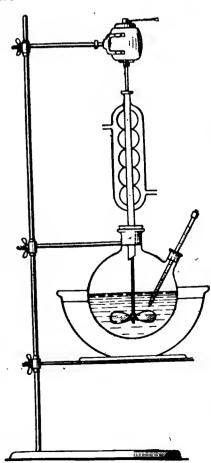
 Π р и б о р ы: колбы с мешалкой (рис. 18).

В колбу вносят 91 г спирта и при работающей мешалке добавляют 9 г шеллака. Процесс растворения ведется

при обычной температуре.

В другую колбу вносят растворители: 55,6 г этилового спирта; 4,7 г бутилацетата; 18,5 г этилцеллозольва; 4,6 г бутанола; 9,3 г толуола. Затем при работающей мешалке вносят 3,7 г коллоксилина, 1,85 г смолы ЦФ, 1,0 г дибутилфталата и 0,6 г трикрезолфосфата.

Рис. 18. Колба с обратным холодильником и мешалкой



Все компоненты перемешиваются до полного растворения. После этого в колбу с 67 г нитроосновы при работающей мешалке добавляют 33 г раствора щеллака и тщательно перемешивают содержимое.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачный раствор от темно-желтого до светло-коричневого цвета.

Сухой остаток 7,0%.

Полирующая способность. Политура при полировке по слою нитролака должна ложиться ровным слоем и образовывать твердую с глянцем поверхность без трещин, пузырей и дымчатого налета.

Работа №2

Получение нитролака (мебельного)

Исходное сырье

Коллоксилин (влажность 30%)		. 8,9
Смола №154 (50%-ный раствор в сольвенте)		9/1 9
Смола канифольно-малеиновая (сухая)	•	15.5
Дибутилфталат	•	2 70
Этилцеллозольв	•	
Бутилацетат		. 8,92
Бутанол		. 2,97
Пикловомом		. 8,92
Циклогексанон		. 2,97
Сольвент		. 23,3
•	-	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником. В колбу с мешалкой вносят растворители. Включают мешалку и вводят 154 г раствора смолы № 154, 90,1 г канифольно-малеиновой смолы и 22,2 г дибутилфталата. В полученный раствор постепенно вводят 53,4 г коллоксилина. Перемешивают до полного растворения. Лак фильтруют через марлю с ватой.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачный раствор светло-желтого цвета.
Взакость по ВЗ-4
Сухой остаток
рысыхание от пыли
Твердость (по маятниковому прибору) не менее 0,4 (через 48 час. воздушной сушки).

^{*} Высыхающий алкид средней жирности, модифицированный смесью льняного и тунгового масла.

Работа №3

Получение этилцеллюлозного лака

Исходное сырье

Этилцеллюлоза марки ЛК					9,14
Этиловый эфир ортокремневой кислоты			•	•	0,48
Циклогексанон-формальдегидная смола			•	•	0,38
Ацетон	•	•	•	•	7,40
Бутилацетат	•	•	•	•	11,20
Этилцеллозольв	•	•	•	•	71,40
·	•				100%

Приборы: колба с мешалкой; термометр; масляная баня.

В колбу с мешалкой отвешивают 71.4~e этилцеллозольва и включают нагрев. При работающей мешалке вносят 9.14~e этилцеллюлозы. Температуру поднимают до $78-80^{\circ}$ и продолжают размешивать при этой температуре до получения однородного прозрачного раствора (проба на стекле).

К раствору этилцеллюлозы добавляют 0,48 г этилового эфира ортокремневой кислоты. Температуру поднимают до 120—130° и при этой температуре проводят модификацию этилцеллюлозы этиловым эфиром ортокремневой кислоты (проба на стекле). Затем добавляют 0,38 г циклогексанон-формальдегидной смолы и продолжают размещивание при этой температуре до получения однородного раствора (проба на стекле).

При получении прозрачного раствора температуру снижают до 40° и производят постановку лака на тип (эталон). Лак фильтруют через бязь,

фланель или два слоя марли и один слой ваты.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачный раствор соломенно-желтого цвета.

Прозрачность
Вязкость по ВЗ-4 при температуре 18—20° не выше 60 сек.
Сорность пленки
Солержание сухого вещества
Скорость высыхания при температуре 100—130° 2 мин.
Пленка дака при температуре 80—90° не должна размягчаться.
Лаки в лабораторных условиях наносятся на алюминиевую фольгу
методом окунания.

Работа № 4

Получение лака на основе смолы БМК-5 с пластификатором

Исходное сырье

Смола	БМК-5*										9,50
Смола	меламино-формальдегидная	(50%-ный	раствор)	•	•	•	•	•	•	•	2,85

^{*} Сополнмер бутилметакрилата с метакриловой кислотой.

Этилцеллюло	оза	M	aŗ	K	И	Л	K										0,96
диоутилфтал	ат											_	_				0.96
ицетон											_	_	_				25 79
Бутилацетат Ксипол	•	•	•	:	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	25,71
Ксилол	• .	•		•	•	•		•	•	٠	•	•	•	•	•	•	34,30
																1	00%

Приборы: колба с мешалкой.

В колбу, снабженную мешалкой, согласно рецептуре вносят растворители: 25,72 г ацетона, 25,71 г бутилацетата, 34,3 г ксилола, затем при работающей мешалке 9,5 г смолы БМК-5, 0,96 г этилцеллюлозы, 2,85 г раствора меламино-формальдегидной смолы и 0,96 г дибутилфталата. Внесенные компоненты перемешиваются до полного растворения, после чего определяется вязкость и сухой остаток. Лак фильтруется через два слоя марли с ватой.

Показатели готового продукта

Внешний вид бесцветная прозрач-
Вязкость по ВЗ-4
Продолжительность практического высычения доставания практического высычения доставания
Прочность на изгиб
Твердость пленки (по маятниковому прибору M-1), высушенной при температуре 100° в течение 2 час . не менее 0,5.

Работа №5

Получение лака ңа основе сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом

Исходное сырье

		I тип	II тип
Смола ЛВС-31*		10,0	
Смола ЛВС-30*			10,0
Ксилол		36,0	36,0
Ацетон	• • • • •	27,0	27,0
Дибутилфталат	• • • • •	26, 5	26,5
Трикрезилфосфат	• • • • •	0,25	0,25
-ригреонифосфат	• • • • •	0,25	0,25
	_	100%	100%

Примечание. Смола ЛВС-30 выпускается в виде 35%-ного раствора в смеси с ацетоном и ксилолом (1:1).

 Π р и б о p ы: колба с мешалкой и обратным холодильником; термометр;

водяная баня; электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вносят смолу ЛВС-31 или раствор смолы ЛВС-30, добавляют ксилол, ацетон и бу-

* Сополимеры винилбутилового эфира с метилметакрилатом.

тилацетат в соотношении, указанном в рецептуре, и нагревают до температуры 40—50° при постоянно работающей мешалке. Перемешивают до полного растворения смол. Полноту растворения проверяют на стекле, затем добавляют трикрезилфосфат и дибутилфталат и размешивают еще 30 мин.

По окончании растворения определяют вязкость. В случае если вязкость превышает 12—14 сек., добавляют растворитель P-5 до требуемой

вязкости.

Лак фильтруют через марлю с ватой. Чистота лака проверяется пробо**й** на стекле. В очищенном лаке не должно быть посторонних включений.

Лаки применяются для лакировки алюминиевых сплавов.

Показатели готового продукта

Вязкость лака по ВЗ-4 при 18—20°	12— 1 4 с е к
Содержание сухого вещества	8-10%.
Продолжительность сушки при 18—20°	
Прочность пленки на изгиб по шкале гибкости	

Бензостойкость. Пленка лаков, нанесенная на анодированную дюралевую пластинку и высущенная в течение 24 час. при комнатной температуре, при погружении в бензин марки Б-70 на 30 мин. не должна давать отлипа и отслаиваться от подложки.

Водостойкость. Пленка лаков, нанесенная на анодированную дюралевую пластинку и высушенная в течение 24 час. при температуре 20—25°, не должна белеть, размягчаться и отслаиваться от подложки.

Работа №6

Получение нитрокарбинольного лака

Исходное сырье

Состав нелетучей части

Коллоксилин ПСВ (считая на сухое вещество)	1,0
Карбинольная смола МБК-10 (считая на сухое вещество)	0.34
Бутилфталат	0,45
Метиловый красный	0,0024
Метиловый оранжевый	0,02

Состав летучей части

							_						~ =
Бутилацетат										:		-	25
Этилацетат .		٠.	٠.	٠.				٠.					15
Ацетон													5
Спирт этилон	зый	i ri	илі	DO.	пиз	3HI	ый						15
Бутанол													10
Голуол													30

Рецептура лака в полуфабрикатах

Коллоксилин ПСВ (считая на сухое вещество)	7,25
Карбинольная смола МБК-10 (считая на сухое вещество)	2,46
Дибутилфталат	3.26
Красители (считая на сухое вещество)	0.16
That it is the state of the sta	01.7

Этилацет	ar																										13,0
Ацетон Спирт эт	٠																		٠.								4.4
Бутанол																						_					8 67
Толуол	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	26,1
				D		040	m		1	Δ0.	, ,									~							100%

Рецептура 10%-ного раствора красителя

•					`					100%
Бутанол	•	•	•	•	•	•	•	•	•	45,00
Спирт этиловый										
Метиловый оранжевый		•	•	•						8,93
Метиловый красный .		•								1,07

Приборы: колба с мешалкой.

Красители растворяют в колбе, куда согласно рецептуре отвешивают растворители: 72 ϵ бутанола и 72 ϵ этилового спирта и красители: 1,43 ϵ метилового оранжевого и 0,17 ϵ метилового красного. Перемешивают до пол-

ного растворения красителей.

Затем в другую колбу, снабженную мешалкой, заливают растворители: 211 г бутилацетата, 128 г этилацетата, 42 г ацетона, 119 г этилового спирта, 77 г бутанола, 253 г толуола, 49 г 50%-ного раствора смолы МБК-10, 32 г дибутилфталата и 16 г раствора красителей. После этого при работающей мешалке вносят 72,5 г коллоксилина. Перемешивают до полного растворения коллоксилина. В готовом лаке определяется вязкость (15—20 сек.) по ВЗ-4 при 20°.

Лак фильтруется через несколько слоев марли и слой ваты и испытывается по следующим показателям: вязкости, сухому остатку, времени высыхания при 18—20° (не более 5 мин.), физико-механическим свойствам пленки лака и его водостойкости.

Работа №7

• Получение масляно-фенольного лака

Исходное сырье

	На основу	На лак
Масло льняное	27,5 27,5 45,0	16,5 16,5 27,0 40,0
_	100%	100%

 Π р и б о р ы: колба с обратным холодильником и мешалкой; термометр; обогрев.

В колбу вносится в соответствии с рецептурой 16,5 г льняного масла, 16,5 г тунгового и 27 г смолы 101-М. Включается обогрев и над массой пропускается слабый ток СО2. После расплавления смолы (температура около 100°) включают мешалку. При работающей мешалке температуру смеси поднимают до 210°. Если при подъеме температуры наблюдается сильное вспенивание, нагрев необходимо приостанавливать. При температуре 200—210°

основу выпаривают до вязкости 48% по «пузырьку воздуха». Вязкость основы начинают проверять при достижении температуры 200°. По достижении вязкости основы 47% по «пузырьку воздуха» процесс прекращается.

Готовая смола охлаждается до 140° и растворяется в уайт-спирите в соотношении: смола — 60% , растворитель — 40% . После растворения про-

веряется сухой остаток и вязкость раствора.

Очистка готового лака производится через намывной фильтр. Лак предназначается для изготовления грунта, наносимого окунанием.

Показатели готового продукта

	тру ВЗ-4 при 18—20°.			
Сухой остаток		•	•	60—63%.
Кислотное число				не более 10 мг КОН.

Высыхание. Лак с сиккативом (1%), разбавленный уайт-спиритом до вязкости 20 сек., должен высыхать при температуре 160° в течение 15 мин. Твердость пленки (по маятниковому прибору) ... не менее 0,5.

Работа № 8

Получение эпоксидно-полиэфирного лака

Исходное сырье

Эпоксидн	a	a (CMC	л	a S	9- 4	19																25
Меламино	o-c	boj	рма	л	ьД	егі	ıД	на	Я	СМ	ОЛ	a	(по	o c ,	пe	В	Kŀ	yı	M-(yı	IJК	и)	5
Полиэфир	p (cet	бац	И	ЮE	зой	ŀ	άИС	лс	dТ	I							•		•		•	10
Ацетон	•																					•	18
Этилцелл	103	30 J	ΙЬВ											•		•	•					•	18
Ксилол								•							•					•		•	24
								`														1	100%

Приборы: колба с обратным холодильником;

мешалка;

термометр;

электронагреватель:

В колбу на 500 мл согласно рецептуре вносят растворители: 18 г ацетона, 18 г этилцеллозольва, 24 г ксилола, затем при работающей мешалке 25 г смолы Э-49, предварительно размельченной на мелкие кусочки, 5 г раствора меламино-формальдегидной смолы и 10 г полиэфира. Содержимое колбы нагревают до 50° и при этой температуре ведут перемешивание до полного растворения смол.

Затем определяют вязкость лака по ВЗ-4 при 20°. В случае получения завышенной вязкости лак разбавляют смесью указанных растворителей. В случае получения заниженной вязкости добавляются смола и полиэфир

в соответствии с указанной рецептурой.

Лак подогревают и фильтруют через вакуум-фильтр, в который вкладывается один слой бязи и два-три слоя асбестовой ваты. Фильтрацию проводят не менее двух раз, после чего проверяют внешний вид пленки, вязкость

Получение эпоксидно-фенольного лака

Исходное сырье

Смола К Φ^* (50%-ная), смола Э-30, этилцеллозольв, смола Э-05.

Peuenmypa

	В вес. % (считая на сухое вещество)
Смола КФ Смола Э-05 (см. раб. 30, гл. IV) Смола Э-30 (см. раб. 26, гл. IV) Целлозольв	36,0 8,0 6,0 50,0
	100%

Приборы: колба с мешалкой и шариковым холодильником; воронка Бюхнера; термометр.

Процесс растворения эпоксидной смолы ведется в колбе с обогревом, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Целлозольв и смолу в весовом соотношении 1:1 вносят в колбу, поднимают температуру до 40-45° и массу перемешивают до получения однородного прозрачного раствора-(проба на стекле). Затем согласно рецептуре в колбу вносят ксиленол-фенолоформальдегидную смолу (КФ), раствор эмульсионно-эпоксидной смолы (Э-05), раствор алкидно-эпоксидной смолы (Э-30) и смесь перемешивают при обычной температуре до получения однородного прозрачного раствора. Однородность раствора определяется визуально нанесением пробы на стекло, а прозрачность — в пробирке. Лак фильтруют на воронке Бюхнера или через слой бязи. Лак предназначается для лакировки белой жести электролитического и горячего лужения и для электроизоляционных целей.

Показатели готового продукта

Содержание сухого ос	atra	• •	40 07	
Прозрачность	•	• •	после центрифугирования очени слабая опалесценция.	Ь

Так для испытания разводится целлозольвом до вязкости 12—13 сек. при сухом остатке 18% и наносится на белую жесть путем налива или оку-

Время высыхания пленки:

І слой при	140—150°			_		7 мин
II слой при	180—185°				•	1620 мин

Пленка лака (однослойное и двухслойное покрытие) без заметных изменений внешнего вида должна выдерживать 2-часовое кипячение в дистил-

* Ксиленол-фе оло-формальлогия

лированной воде, в 0,5%-ном растворе поваренной соли, 2%-ном растворе виннокаменной кислоты и 3%-ном растворе уксусной кислоты.

Работа № 10

Получение электроизоляционного пропиточного битумного лака

Исходное сырье

Битум нефтяной ухтин	іс киї	Ì	•		•	•	•	ě	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	62,4
Полуфабрикат ЛУ-12	(п олі	им	ep	из	OB	ah!	HO	е.	ЛЬ	ня	HO	e :	ма	СЛ	0)	•	•	•	•	3 1,5
Ксилольная фракция* Марганцевый резинат	194	•	•	•	•	•	•	•	•		•		•	•	•	•	•	•	•	<u>-</u> 6,1
mapranicesin peomier	1,01	•	•	•	•	•	•		•		•	-			-	•				100%

Приборы: реактор;

фарфоровый стакан;

термометр;

электроплитка.

В реактор вносят 90 г битума, 45 г льняного масла и 8,6 г марганцевого резината. Смесь нагревают до 160—200°, после чего пускают в ход мешалку и продолжают нагрев до 240°. Затем массу нагревают до 280° и оксидируют до достижения температуры размягчения 100—105°. После этого нагрев и оксидацию прекращают и дают массе остыть. При охлаждении массы до 140° в реактор заливается 60,0 г растворителя (30% от количества, указанного в рецептуре). Раствор перемешивают и к лаку добавляют оставшийся растворитель в количестве 150 г. Массу перемешивают до полной однородности раствора, а затем производят постановку лака на тип (7 сек. по воронке ниилк).

Лак фильтруют через марлю.

Применяется для пропитки прокладок и обмоток электромашин и трансформаторов.

Показатели готового продукта

Вязкость не мен	ее 7 сек. (по е НИИЛ).
Цвет черный. Время высыхания при 100° не боле	•

Выдерживает электрическое напряжение 45 кв на 1 мм толщины.

Работа № 11

Получение велосипедного битумного лака

Исходное сырье

Ухтинский лакобитум	21,31 8.53
Cinding 1010	100%

Ксилольная фракция (растворитель) дается в количестве 100% на основу. ** Мягкая смола на паратретичном бутилфеноле и формальдегиде.

*** Срим оро-марганиево-кобальтовый линолеат-резинат.

Приборы: реактор; фарфоровый стакан; термометр.

В реактор вносят лакобитум, льняное масло и смолу 101-М и реакционную массу нагревают. При 160° начинается вспенивание вследствие реакции между смолой 101-М и маслом. Вспенивание прекращается при

По окончании вспенивания температуру основы доводят до 245—250° и при этой температуре выдерживают в течение 2 час., после чего нагрев прекращают и температуру основы понижают до 170°.

В охлажденную до 170° основу при размешивании заливается половина количества смеси растворителей. После этого добавляют сиккатив, а затем оставшуюся часть растворителей.

Лак охлаждается и проверяется на вязкость (7 сек. по воронке НИИЛК).

Показатели готового продукта

Цвет в массе
Цвет в массе Цвет на стекле черный.
Вязкость на воронке НИИ пи коричневый.
Время полного висумента — 2000 6.5—7.5 сек
Верлость пленки (по
Эластичность по шкале НИИ пи
IIPOUHOCTE HA V_{Map}
Водостойкость при комнатной температуре (без изменений
внешнего вида)
внешнего вида)
The state of the s

Работа № 12

Получение раствора полиэфира

Исходное сырье

/ NATH HAMPHUMAN										
Диэтиленгликоль Глицерич	•	•	•	•	•	•	•	•		25,2
- viii(chiii										′ _
Фталевый ангидрид	•	•	•	•	•	•	-			18,0
										100%

Приборы: колба с прямым холодильником;

мешалка; баллон с СО2; масляная баня; электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой и прямым холодильником, вносят 126 г диэтиленгликоля, 110 г глицерина (98%-ного), 174 г адипиновой кислоты и

90 г фталевого ангидрида в указанном порядке.

Включают мешалку и обстрев, над поверхностью реакционной массы пропускают слабый ток CO2. Температура поднимается до 200°. Около 140° нагрев замедляют вследствие энергичного выделения реакционной воды. При $200\pm2^\circ$ реакционная масса выдерживается до кислотного числа **7—15 мг** КОН (время выдержки примерно 5 час).

Затем полиэфир охлаждается до 50—60° и определяется его гидроксильное число.

168

Растворение полиэфира в циклогексаноне. В колбу, где находится полиэфир, вливают 350 г циклогексанона и содержимое размешивают при нормальной температуре в течение часа. Затем определяют гидроксильное число раствора и расчетным путем устанавливают количество циклогексанона. которое необходимо ввести дополнительно, чтобы получить раствор 50%-ной концентрации. Дополнительное количество циклогексанона определяется по формулам:

$$\vartheta = \frac{350}{\Gamma_9 - \Gamma_D};$$
 Ц = $\vartheta - 350$,

гле Э — количество полиэфира, находящегося в колбе;

 $\Gamma_{\rm p}$ — гидроксильное число раствора, находящегося в колбе;

 Γ_9^{r} — гидроксильное число полиэфира;

II — лополнительное количество циклогексанона, которое нужно

Раствор полиэфира фильтруют через два слоя марли с ватой.

Раствор применяется для изготовления полиуретанового лака (с толуилендиизоцианатом) и для полиуретановой грунт-эмали.

Показатели готового продукта

Внешний вид					прозрачная жидкос
.,					светло-коричневого
	•				цвета.
Кислотное числ	o				7—15 мг КОН.
Гидроксильное	число .				280325.
Вязкость по ВЗ	3-4 лля	раствора	полиэфира	в спирте	10—30 сек.

Б. ЭМАЛИ

Работа № 1

Поличение нитроэмали для мебели

Исходное сырье

Лак НЦ-015 (см. раб. №1, Лаки) Пигменты: титановые белила (анатаз)	13,6 6,8 6,8
	100%

Приборы: шаровая мельница (рис. 19); фарфоровый стакан.

Лак НЦ-015 и пигменты вводят в шаровую мельницу в соответствии с рецептурой. Пигменты перетирают в течение 48 час. до 20-25 и по клину. Полученную эмаль разбавляют смесью растворителей до вязкости 70—100 сек. по ВЗ-4. Фильтруют через сито (1200 ome/cm^2).



Рис. 19. Лабораторная шаровая мельница

Показатели готового продукта

URET	
Цвет кремовый (по эталону Вязкость по ВЗ-4 70—100 сек.	y)
Сухой остаток	·
Discontaine Ul Heliu tto 60 10	
TECHNOCIE (IIO MANTHUKOROMV	
прибору) не менее 0.4	

Водостойкость. Пленка должна выдерживать действие воды в течение 30 мин. без образования пузырей и отслаивания.

Испытания по твердости и водостойкости проводятся для пленок толщиной $50-70~\mu$ после сушки в течение 2 час. при температуре 60° .

Работа №2

Получение нитроэмалей на СВП*

Исходиое сырье

-			
	Рецеп- тура эмали	Состав СВП в 100 г эмали	Рецеп- тура осно- вы
Коллоксилин сууой (расучеть о д			
Коллоксилин сухой (вязкость 0,5 сек.)	10.35	4,6 5	15,54
CMOJIA ФИК-43F1**	6,75	7,00	10,04
	0,75		20,2
		(5	60%-ный
Смола 326***		1	раствор)
	2,25		6,74
•		(5	60%-ный
СВП		,,	MIGH- 0/ O
	8,3		раствор)
Дибутилфталат	0,67		
Касторовое масло		2,03	,
Сажа	1,8		2,69
П-фенилендиамин и олеат меди	-	1,5	
Растворители****		0,12	
Бутилацетат 25	69,88		
Этилацетат 25			16,85
Бутанол 10			2 3,51
ATHRON S		_	
Этиловый спирт 15			6,74
Толуол 25			3 ,3 6
	-	-	3 ,35
•	100%	8,3	100%
Dayanna	- 70	0,0	100%
Рецептура эмали			
Лаковая основа			
Раствор СВП (25%-ный)	66,8		
1 (/U HDIM)	. 33,2	?	
	100 %	6	

* Суховальцованная нитроцеллюлозно-пигментная паста.

**** Смесь нижеперечисленных растворителей обозначается индексом 647 и вводится в количестве 69,88 весовых частей.

Приборы: фарфоровый стакан с мешалкой; колба с мещалкой;

лабораторный смеситель (рис. 20).

Пля приготовления лаковой основы в колбу с мешалкой вносят растворители: 22,5 г толуола, 112,0 г бутилацетата, 112,6 г этилацетата, 45,0 г бутанола, 67,1 г этилового спирта. Затем при работающей мещалке постепенно вводят 103,5 г коллоксилина и перемешивают смесь до полного раство-

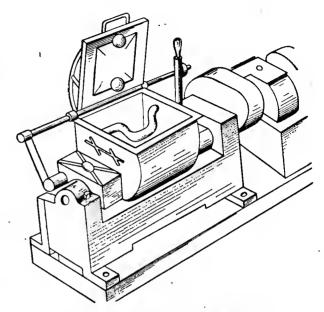


Рис. 20. Лабораторный смеситель

рения его, после чего вносят 135,0 г смолы ФМК-45Н (50%-ный раствор), 45,0 г смолы 326 (50%-ный раствор), 18,0 г касторового масла и 6,7 г пластификатора дибутилфталата. Содержимое вновь перемешивают до однородности.

Одновременно с этим в лабораторный смеситель заливают растворители в соответствии с рецептурой в количестве 75% от требуемого (186,8 г) и затем 83,0 г СВП. После набухания СВП при работающей мешалке постепенно добавляют 62,2 г оставшегося растворителя и содержимое перемешивают до получения однородного раствора.

Затем для приготовления эмали к ранее полученному раствору лаковой основы в количестве 668,0 г, помещенному в фарфоровый стакан, из смесителя постепенно, в несколько приемов добавляют 332,0 г 25%-ного раствора СВП. Перемешивают до получения однородной суспензии.

Полученную эмаль при необходимости разбавляют растворителем 647 до вязкости по ВЗ-4 в пределах 21—25 сек., фильтруют через марлю с ватой и испытывают по содержанию сухого остатка, времени высыхания, укрывистости и физико-механическим и химическим свойствам.

Черная нитроэмаль предназначается для покрытия кузовов легковых

автомашин.

^{**} Невысыхающий касторовый алкид с добавкой малеинового ангидрида. *** Продукт конденсации дифенилолпропана с формальдегидом, модифицированный канифолью.

Получение нитроглифталевых эмалей и грунтов

Исходиое сырье

Состав нелетучей части

	Для эмалей	Для грунта
Пленкообразователь коллоксилин (считая на сухой вес) Смола (глифталь на касторовом	1,0	1,0
масле 60%-ной жирности) Пластификаторы:	1,5	1,5
Дибутилфталат Касторовое масло	0,37 5 0,37 5	0,275 0,275
Пигменты сухие	1,28 0,60	2,0
Алюминиевая пудра Сиккатив № 7640	. 0,12 0,13	0,13

Состав сухих пигментов

для эме	глей Для грунта
Белила цинковые 99,68	·
Крон светло-желтый 0,25 Крон оранжевый -	
Крон цинковый	
Марс	100
Militory	
Охра 0,08	3 —
Ovhor vnove	
Окись хрома Сажа газовая	*******
Сама газовая 0,04	
	100%

Состав летучей части для эмалей и грунта

Бензол		_											40
Бутанол	•	•	•	•	•	•	•	. •	•	•	•	•	40
Бутиланотот	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	. •		40
Бутилацетат Этилацетат Этилорый спира													20
O THE TORON CHAPT		_											
Ацетон	• .	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
												•	100%

Рецептура паст для эмалей

Белила цинковы	JA													40 -
Know on white	лС <u>9</u>		•	•	•	•	•	•	•	•	•	٠.	•	48,52
- Лон Свинцовы	и	ж	-1	ITH	JII.									0.105
														0 0 4
Tabuban .	_													0.00
T COLUMN	_													00 0
Дибути л фталат	•	••		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	14,25

Қомпоненты	снияя	красна я	серая	защитная
Белила цинковые Белила титановые (рутильной модификацни) Крон свинцовый желтый Милори Сажа газовая Тальк Пигмент алый Дибутилфталат Масло касторовое	21,5 ————————————————————————————————————	21,5 17,8 32,2 14,25 14,25	48,64 	48,52 0,12 0,04 0,02 22,8 14,25 14,25
	100	100	100	100

Рецептура эмалей и грунта

														Қоли	чество	в вес. %
	,]	Kor	ипс	не	HTE								для эм всех цвет	ĸ.	для груит
Основа	• •		•	•			 	 	 	•	•	 	 	 19, - - 0,	79,0 19,6 — — 0,9 0,5	80,4 2,0 2,1 15,0 0,5
			_						 				 	100		100

Рецептура основы

Бензол или толуол	30,5
Бутанол	
Бутилацетат	15,3
Коллоксилин	9,5
Глифталевая смола на касторовом масле	
60%-ной жирности (№ 135)	14,2
	100 %

Приборы: колба с мешалкой;

лабораторная краскотерка (рис. 21);

шаровая мельница;

фарфоровый стакан с мешалкой.

Для приготовления основы в колбу в соответствии с рецептурой помещают растворители и затем при перемешивании коллоксилин. После этого вносят глифталевую смолу, которую для ускорения технологического процесса рекомендуется предварительно подогреть до 30—40°. Внесенные компоненты перемешивают до получения однородной прозрачной массы.

Сухие пигменты и пластификаторы помещают в соответствии с рецептурой в лабораторный смеситель (рис. 20) и перемешивают до получения

однородной пасты. Затем пигментную пасту переносят на вальцы краскотерочной машины и перетирают до получения требуемой степени перетира. Для придания цвета в соответствии с эталоном добавляют однопигментные пасты, приготовленные на тех же пластификаторах.

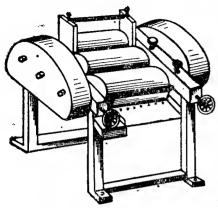


Рис. 21. Лабораторная краскотерка

Эмаль изготовляется в фарфоровом стакане, куда в соответствии с полуфабрикатной рецептурой вносят основу, пасту, алюминиевую пудру и сиккатив. Перемешивают до равномерного распределения пасты в основе, что контролируется по чистоте пленки, нанесенной на стеклянную пластинку.

Эмаль фильтруется через металлическую сетку (1600 oms/cm²) и проверяется по вязкости, времени высыхания, степени перетира, физико-механическим и химическим свойствам пленки.

Грунт изготовляется в шаровой мельнице, куда согласно рецептуре помещается основа, цинковый крон и пластфикаторы. Перетирание пигмента

производится в течение 48 час. По достижении удовлетворительного результата определяют вязкость грунта.

Фильтруется грунт через металлическую сетку (1600 *отв/см*²) и затем испытывается по тем же показателям, что и эмали.

Работа № 4 : Получение перхлорвиниловой эмали

Исходное сырье

	Рецепту ра о сновы	
Бутилацетат .		9,1
Ацетон		19,8
Толуол		47,1
Смола СПС*	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	13,6
Смола ле 135 (с	читая на сухую)	6,3
Совол		4,1
T.	•	100%

	் Рецепту	ра эмалей		
	Голубая	Салатная	Красная	Беж
Основа	88,03 11,37 0,6	88,03 10,67 0,1	88,03 3,59 —	89,07 5, 9 9 —
тый	_	1,2	2,99	5,18
Пигмент алый			5,39	-
Редоксайд				0,83
	100%	100%	100%	100%

^{*} Сухая перхлорвиниловая смола.

Приборы: лабораторная мешалка; шаровая мельница.

Все компоненты — 9,1 г бутилацетата, 19,8 г ацетона, 47,1 г толуола, 13,6 г смолы СПС, 6,3 г смолы №135, 4,1 г совола—растворяются в мешалке при температуре 50—60° в течение 2 час.

Вязкость готовой основы по ВЗ-4 должна быть в пределах 25-75 сек.

Основа очищается фильтрованием через несколько слоев марли.

Изготовление эмали производится в шаровой мельнице, в которую вносят согласно рецептуре основу эмали и пигменты. Содержимое шаровой мельницы перетирается до получения однородной массы. Эмаль фильтруется через несколько слоев марли.

Показатели готового продукта

Вязкость эмали по вискозиметру ВЗ-4 при $18-20^{\circ}$	25—75 сек.
Сухой остаток	не менее 27%.
Практическое высыхание при 18—23°	
Прочность пленки на изгиб	не более 1 мм.
Твердость (по маятниковому прибору М-3)	не менее 0,28.

Адгезия: по методу решетки не должно отслаиваться более одного квадрата.

Работа № 5 Получение эмалей на сополимере CBX-40

	Исходное	сырье		
	основы Состав (Состав летучей части	Матовая эмаль	Глубоко- : матовая
Сополимер винилхлори-		•		
да с винилиденхлори-				
дом СВХ-40	1,0		96,15	88, 5 .4!
Тальк	-			6,19
Сажа газовая	0,2		3, 85	5 ,31 11
Бутилацетат	 ,	. 12,0		, :11
Ацетон		2 6,0	-	, —
Толуол		62, 0	*****	
		100%	100%	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником; термометр;

водяная баня;

шаровая мельница.

Для изготовления основы смолы CBX-40 в колбу вносят растворители: 96 ϵ бутилацетата, 208 ϵ ацетона, 496 ϵ толуола, а затем при работающей мешалке добавляют 20 ϵ смолы CBX-40 (нестабилизированной). Растворяют при температуре 50—60° не менее 2 час. до однородности раствора.

Затем в шаровую мельницу отвешивают 96,71 г полученной основы СВХ-40 и 3,29 г газовой сажи. Смесь перетирают не менее 48 час. до получения однородной массы. Эмаль фильтруется через несколько слоев марли.

Показатели готового продукта

Цвет и внешний вид							_						TO STS TOUV
Вязкость по ВЗ-4 при	20°		_					•	•	•	•	•	25—75 cer
CVVON OCTATOR		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	20—10 CCK.
Сухой остаток			•	•	•	•	•			•			не менее 23%.
время высыхания при	18	23°											110 KO 1120 9 1100
Эластичность по шкал	. 1.11	יו ג וג	'n.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	ne oonee 2 dae.
Shacinghocis no mkaj	e ni	1 <i>P</i> [J]	Λ										не более 1 мм.
Твердость пленки (по	маят	ника	ישר	77.81	7 11	nt	ر م	'n۲	۲۱	•			10 Mayes 0 99
17/	11111111		ישני	, TAT J	11	Pr	OU	ΥY	"		•	•	He Menee U, Zo.

Работа №6

Получение эмали на сополимере винилхлорида с винилацетатом

Исходное сырье

Сополимер А-15-0*	15,0
Сурик железный	13 7
Крон цинковый малярный	4.5
Белила цинковые	2.3
Бутилацетат нормальный технический	7,5
Ацетон технический	18,3
Толуол технический	38,7
-	100%

Приборы: щаровая мельница.

Для получения антикоррозийной эмали в шаровую мельницу помещают 30 г сополимера A-15-0 в тройной смеси растворителей (15 г бутилацетата, 32 г ацетона и 77, 4 г толуола) и смесь пигментов (по рецептуре). Затем ведут перетирание до необходимой дисперсности.

Эмаль предназначается для антикоррозийного покрытия загрунтованных поливинилбутиральной фосфатирующей грунтовкой поверхностей стали

и дюралюминия.

Показатели готового продукта

Цвет покрытия	й.
11ленка эмали	Ю В-

Примечание. Перед нанесеннем эмаль разводится до рабочей вязкости 22—25 сек. по ВЗ-4 толуолом, сольвентом или разжижителем Р-4.

Работа № 7

Получение эмульсионной краски на основе бутадиен-стирольного латекса

Исходное сырье

Латекс СКС-60 или СКС-65					25.1
Цинковые белила		_			37 65
Альгинат натрия	_				1.26
Гексаметафосфат					0,05
_Терпинеол		•	•	•	0,1

* Сополимер винилхлорида с винилацетатом (частич о омыленный)

Пентахлорфенолят натрия Триэтаноламин Вода				0,12 0,25 35 ,47
			-	100%
1				
Рецептура пигментной б	ucr	ер	си	и
Двуокись титана				74 ,2
10%-ный раствор альгината натрия	Ŧ			24,8
20%-ный раствор гексаметафосфата	a .			0,5
Триэтаноламин	•	•	-	0,5
				100%
Рецептура 10%-ного раствора али	beur	чаі	па	натрия
Альгинат натрия				10
Пентахлорфенолят натрия				1
Вода				89
			-	100%

Приборы: фарфоровый стакан;

лабораторный смеситель;

лабораторная краскотерочная мащина.

В фарфоровый стакан заливают воду и при работающей мешалке добавляют по весу альгинат натрия для пригстовления 10%-ного раствора. Размешивают до полного растворения альгината натрия, затем добавляют пентахлорфенолят натрия и продолжают размешивание до получения однородной массы.

100%

Одновременно в колбе получают водный раствор гексаметафосфата натрия.

Готовый раствор фильтруют через марлю с ватой.

Для приготовления пигментной дисперсии в лабораторный смеситель вводят раствор альгината натрия, добавляют приготовленный раствор гексаметафосфата натрия, триэтаноламин, а затем постепенно добавляют пигменты. Полученную смесь перетирают на лабораторной краскотерочной машине, пропуская пигментную дисперсию через краскотерку 3—4 раза.

Для приготовления эмульсионной краски в фарфоровый стакан вносят латекс и к нему постепенно при размешивании добавляют пигментную дисперсию в три приема. После тщательного перемешивания к краске добав-

ляют терпинеол и снова хорошо размешивают.

Водоэмульсионные краски на основе латекса СКС-60 предназначаются для окраски штукатурки, дерева, картона, обоев кистью, валиком, пульверизатором.

Показатели готового продукта

Сухой остаток Вязкость по ВЗ-3 при Время высыхания:	18—20°	• • • • •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	50—66 %. не менее 30—40 сек.
от пыли практическое				1 час. 72 час.

Водостойкость. Пленка краски, нанесенная на деревянную пластинку размером 5×10 см в два слоя (по поверхностям и по торцам) и высушенная в течение 72 час. при температуре 18—20°, должна после пребывания в воде в течение 30 мин. и последующего высушивания на воздухе в течение 1 час. сохранять первоначальный вид (допускается легкое посветление и легкая потеря глянца).

Эластичность (после 72-часового высыхания на воздухе при темпера-

туре 18-20°) 1 мм.

Работа №8

Получение эмали на хлорсульфированном полиэтилене

Исходное сырье

Хлор су лн А пюмини	фиро	OB &	HH	ыi	Í ⊭	по	ЛИ	9T 1	ИЛ	ен	(x	ай	no	ло	H)	•	•		9,6	
Алюмини К с илол	Свал	11	уд	μa		٠	•	•	•	•	٠	•	•	•	•				4,7	
К с ило л	• •	•	•	٠	٠	٠	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		85,7	
																		-	100%	-

Приборы: колба с мешалкой; фарфоровый стакан.

Хлорсульфированный полиэтилен (приготовление основы для эмали) растворяют в колбе, снабженной мешалкой. Вначале в колбу согласно рецентуре вносят ксилол, а затем при работающей мешалке хлорсульфированный полиэтилен. Перемешивание ведут до полного растворения хлорсульфированного полиэтилена.

когда основа будет удовлетворять требованиям прозрачности, вяз-

кости и содержанию сухого остатка, перемешивание прекращают.

Для приготовления эмали в фарфоровый стакан вводят раствор хлорсульфированного полиэтилена, добавляют алюминиевую пудру в количестве 5% от основы и перемешивают при температуре 18—20° до получения однородной массы.

Показатели готового продукта

Ц вет		-							•			6
Цвет	•	•	•	٠	•	•	•	•				серебристый.
Содержание сухого остатка Твердость пленки	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	не менее 10%.
Твердость пленки	•	•	•	•	٠	•	•	-	•	•		не менее 0,2.
Прочность пленки на удар Эластичность пленки	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		50 кг/см.
Эластичность пленки Адгезия пленки (по метолу и	•	•	•	\	•	•	•	•	•	•	•	не более 1 мм.
Адгезия пленки (по методу ј	hei	це	TK	и)		•	•	•	•	•	•	удовлетворительная.

 ^{*} Алюминиевая пудра дается в количестве 5% на 100 весовых частей основы.

Работа №9

Получение эмалей на основе сополимеров винилхлорида с винилбутиловым эфиром, а также сополимеров с метилакрилатом

Исходное сырье

Рецептура эмалей

		Зелен	Юй	Гол	убой
Сополимер СХБ-70* Сополимер СХБМ-10** Смола алкидно-акриловая		20 —		20	20
хая)	(cy-	5	4	5	4
Пластификатор ВСФ		3	2 '	3	2
Эпоксидная смола Э-30 .		1	ī	ĭ	ī ·
Растворители: ксилол (90%) ацетон (10%)	• •	48	5 0	48	50
Цинковые белила		2	2	13.6	13,6
Литопон		$\overline{2}$	$\overline{2}$		4,3
Тальк		$\bar{3}$	3		4,3
Моностраль		1,3		0.8	0,8
Крон свинцовый желтый .		2,7		-,-	
Крон свинцовый лимонный			12,0	_	
•	ī	00%1	00%	100%	100%

Состав пигментной части

	Зеленой СХБ н СХБМ	Голубой . СХБ и СХБМ
Цинковые белила Литопон Тальк Крон свинцовый желтый Крон свинцовый лимонный Моностраль	. 8,35 . 12,70 . 11,6 . 54.0	61,0 18,3 17,5 — — 3,2
	100%	100%

Приборы: лабораторный смеситель; лабораторная краскотерка; колба с мешалкой:

фарфоровый стакан с мешалкой.

Пигменты в соответствии с рецептурой засыпаются в лабораторный смеситель, затем туда заливается пластификатор ВСФ (эфиры высших спиртов и фталевого ангидрида) в смеси с алкидно-акриловой смолой, которую предварительно нужно разогреть. Перемешивание продолжается до получения однородной массы.

Красочные пасты перетираются на лабораторной краскотерке несколь-

ко раз до степени перетира не более 25 по клину.

* Сополимер винилхлорида с винилбутиловым эфиром.

** Сополимер винилхлорида с винилбутиловым э и ом и метилакрилатом

Затем в колбу в соответствии с рецептурой засыпают сополимеры (СХБ или СХБМ), заливают растворитель — ксилол; масса подогревается и перемешивается до получения однородного лакового раствора без комков и нерастворившихся частиц. Если в сополимерах будут какие-либо загрязнения или инородные частицы, лаковую основу следует профильтровать через мелкую сетку или через несколько слоев марли.

Для получения эмали в фарфоровый стакан помещают красочную пасту соответствующего цвета и постепенно при вращающейся мешалке

заливают лаковую основу и стабилизатор (смола Э-30).

В соответствии с оттенком эталона эмаль подгоняется к нему путем добавления соответствующих растертых паст и разбавляется смесью ксилола до требуемой вязкости.

Эмаль фильтруют через мелкую сетку и несколько слоев марли.

Шпатлевка СХБШ* и эмаль СХБ и СХБМ готовятся в шаровой мельнице, куда по рецептуре вносят все компоненты и добавляют 10% ксилола с ацетоном. В процессе перетирания шпатлевка проверяется путем нанесения ее шпателем на деревянную пластинку с последующей шлифовкой высохшего слоя шкуркой № 0.

Показатели готового продукта Эмаль Грунт Содержание сухого остатка 27% 33% Степень перетира 30 50 Время высыхания 3 час. 3 час. Эластичность 1 мм 1 мм Прочность пленки на удар 50 кг/см 50 кг/см

Работа № 10

Получение алкидно-мочевинных эмалей для малолитражных автомашин

Исходное сырье

Рецептура эмалей

	Серая	Беж	Зеленая
Смола ФК-42** или ФК-50*** (50%-ный			
раствор в уайт-спирите)	56,24	5 7 ,3 9	57,87
Смола мочевино-формальдегидная (50%-ный			
раствор в бутаноле)	25,56	25,57	25,6
Паста двуокиси титана (рутильной формы)	17.0	11.05	0.00
мы) Паста крона желтого	17,0	11,25 0,06	3,83
Паста сажи газовой	1.2	0,08	1,26
Паста красного железоокисного пигмента		0,2	
Паста желтого железоокисного пигмента.		54,5	
Паста милори			0,73
Паста окиси хрома			10,71

^{*} Шпатлевка на основе сополнмера винилхлорида с винилбутиловым эфиром.
** Тощий высыхающий алкид, модифицированный дегидратированным касторовым маслом с добавлением канифоли.

*** Высыхающий алкид средией жириости, модифицированный дегидратироваи-

ным касторовым маслом. .

Приборы: лабораторная краскотерка;

фарфоровый стакан.

Вначале приготовляют пасту из алкидного лака Φ K-50 (77 ϵ) со смеськ пигментов (двуокись титана $-102~\epsilon$, сажа $-3.0~\epsilon$). Полученную смесь перетирают на краскотерке до получения требуемой степени дисперсности

Затем для изготовления эмали в фарфоровый стакан согласно рецептурє вносят 562~e смолы Φ K-42 и 182~e пасты краски и перемешивают до полу

чения однородной консистенции.

Эмаль фильтруют через сетку или марлю с ватой.

Показатели готового продукта

Время высыхания эмалей при	
$110-120^{\circ}$	не более 1 час.
Рабочая вязкость по ВЗ-4	24—26 сек.
Твердость (по маятниковому	
прибору)	не мен ее 0,5.
Эластичность по шкале НИИЛК	3 мм.
Прочность на удар	40 кг/см.

Работа № 11

Производство алкидно-стирольной эмали для окраски узлов автомашин

Исходное сырье

	Серая	Красно- коричневая
Лак МС-25* (считая на сухое)	30,0	30,0
Литопон	9,7	
Сажа газовая	0,3	-
Красный железоокисный пиг-	•	
мент		1,5
Сурик железный		8,5
Ксилол	59,5	59,5
Циклогексаноноксим	0,5	0,5
	100%	100%

Сиккатив № 63 прибавляется в количестве 1,5—2% к эмали в виде 20%-ного раствора.

Приборы: колба с мешалкой;

шаровая мельница.

В колбу с мешалкой вносят 45 г ксилола и 5 г циклогексаноноксима. Растворение ведется при перемешивании до получения однородного раствора. Раствор отфильтровывают через слой марли с ватой.

Приготовление эмали производится в щаровой мельнице.

Для приготовления серой эмали в нее вносят: $400\ \varepsilon$ лака МС-25 (сухой остаток 40%), $97\ \varepsilon$ литопона, $3\ \varepsilon$ газовой сажи, $50\ \varepsilon$ 10%-ного раствора циклогексаноноксима.

Для изготовления красно-коричневой эмали в шаровую мельницу вносят:

^{*} Алкидно-стирольный лак.

400 г лака МС-25 (сухой остаток 40%), 15 г красного железоокисного пигмента.

85 г железного сурика.

50 г 10%-ного раствора циклогексаноноксима.

После достижения определенной степени перетира (по клину не более 20) в шаровую мельницу вносят остальные 350 г лака МС-25. Затем проверяется вязкость эмали и вводится 100 г ксилола. Вязкость эмали должна быть не ниже 35 сек. (Если эмаль имеет низкую вязкость, ксилол вносят неполностью.)

Эмали предназначаются для окраски деталей, узлов шасси и других частей автомобиля. Эмаль наносят на металл по загрунтованной поверхности пульверизацией в один слой.

Показатели готового продукта

Адгезия: пленка эмали, нанесенная на металл, не должна сниматься

лоскутом.

Адгезия пленки к металлу (кузовная сталь) определяется следующим образом. Острым ножом делают надрез по двум пересекающимся направлениям под углом 45°. В точке пересечения линий надреза ножом поднимают небольшой участок пленки и стремятся отделить пленку эмали от грунта. Адгезия считается удовлетворительной, если пленка эмали не снимается, а обрывается.

Работа № 12

Получение алкидно-стирольной эмали для окраски станков

Исходное сырье

Алкидно-стирольный		лак		395-1			(57 %-ный)				73,1		
Цинковые бели Литопон													16,2 5,3
Сажа Полуфабрикат	№	1	•	•	•	•	:	:	•		•	•	0,1 5,3
												-	100%

Приборы: шаровая мельница; фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу помещают 73,1 г алкидно-стирольного лака, 16,2 г цинковых белил, 5,3 г литопона, 0,1 г сажи и 5,3 г полуфабриката № 1. Смесь перетирают 72 час. до получения дисперсности 20 µ. Затем эмаль разбавляют ксилолом до требуемой вязкости и фильтруют в фарфоровый стакан.

Серая алкидно-стирольная эмаль предназначается для окраски станков и машинного оборудования.

Показателн готового продукта

Цвет серый (по эталону). Рабочая вязкость по ВЗ-4 при
20° не менее 40 сек.
Время высыхания при 18—20°
от пыли не более 1 час.
практически не более 3 час.
Эластичность по шкале НИИЛК
(через 24 час.) не менее 5 мм.
Гвердость однослойного покры-
тия (через 24 час. при тол-
щине около 20 μ) не менее 0,2.

Работа № 13

Получение алкидно-фенольной эмали

Исходное сырье

Феноло-фермальдегидная смола, модифи-	
цированная тунговым маслом типа	
№ 241* (конц. 100%)	18,8
Алкидная смола № 135 (100%-ная)	5,8
Крон светло-желтый	11,94
Милори	0,3
Сажа газовая	0,06
Тальк	12,3
Ксилол	50,8
_	100%

Приборы: шаровая мельница; фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу с фарфоровыми или железными шарами согласно рецептуре вносят раствор смолы № 241 и № 135, пигменты и тальк. Перетирание продолжают не менее 72 час. до получения эмалн требуемого качества (по клину 35—40). Затем добавляют ксилол и перемешивают еще 2 час.

Для получения эмали нужного цвета к ней добавляют однопигментные пасты (крон светло-желтый, милори, сажу), перетертые на краскотерочной машине с алкидной смолой № 135 в соотношении 1 часть пигмента и 2 части смолы № 135 (50%-ный раствор).

Эмаль фильтруется через два слоя марли с ватой в фарфоровый стакан.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4		. 2030 сек.
Время высыхания (при	170—180°)	20 мин.
Эластичность		1 мм.
Гвердость		0.5.
Прочность на удар .		50 кг/см.

^{*} Феноло-формальдегидный бутанолизированный конденсат, модифиципованный

Получение алкидно-крезольной эмали

Исходное сырье

Крезоло-формальдегидная	смола	типа	
№ 308 (100%-ная)			18,82
Алкид № 135 (100%-ный)			5,76
Крон свинцовый			12,29
тальк			12,29
Ксилол каменноугольный.			50,84
		· -	
			100%

Приборы: шаровая мельница;

фарфоровый стакан с мешалкой.

Эмаль изготовляют в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами.

Вначале в нее вносят 12,29 z свинцового крона и 12,29 z талька; затем 18,82 z смолы № 308, 5,76 z алкида № 135 и 50,89 z растворителя (ксилола.)

Перетирание красочной суспензии продолжается не менее 48 час. По истечении этого срока берется проба для проверки качества перетира. Степень перетира по клину должна быть 30—40. В случае неудовлетворительного качества перетира суспензию перетирают до получения требуемых результатов. Повторные пробы отбираются не реже чем через 8 час.

После достижения требуемой степени перетира эмаль переносится в фарфоровый стакан с мешалкой и производится колеровка эмали по эталону. Колеровочные пасты милори и сажи, вносимые со смолами, предварительно перетираются в маленьких фарфоровых шаровых мельницах.

Постановка эмали на тип осуществляется добавлением ксилола, при этом вязкость эмали должна быть в пределах 18—22 сек. (при 20° по ВЗ-4). Эмаль очищается через фильтр из марли или марли с ватой.

Эмаль применяется для защиты металла от коррозии.

Показателн готового продукта

Внешний вид	матовая пленка за-
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20° Время высыхания пленки при	щитного цвета. не ниже 18 сек.
177 1000	не более 20 мин.

Работа № 15

Получение меламино-мочевинной эмали

Исходное сырье

Двуокись титана				11,5
Мочевино-формальдегидная смола				2,93 24 ,58
Меламино-формальдегидная смола		_	_	24.57 16,77
Смола № 135				19,65
Ксилол+бутанол (1:1)	•	•	•-	-

Приборы: шаровая мельница; фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу помещают пигменты: 3,38 г двуокиси титана и 73 г цинковых белил, а затем порцию мочевино-формальдегидной смолы в количестве 525 г.

После этого мельницу пускают в ход и перетирают пигменты в течение 24 час. По достижении требуемого качества перетира в мельницу вносят еще 9 г мочевино-формальдегидной смолы. Содержимое шаровой мельницы перемешивают в течение часа и переносят в фарфоровый стакан.

В стакан добавляют также 614 г меламино-формальдегидной смолы,

490 г алкидной смолы № 135 и 368 г резиловой смолы № 90.

Затем эмаль в стакане перемешивается не меньше часа до полной однородности. Требуемая вязкость эмали достигается добавлением растворителей—ксилола, бутанола (1:1).

Показателн готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 при 20° не менее 35 сек. Время высыхания при 100° не более 1 час.

Работа № 16

Получение алкидно-эпоксидно-уретановой эмали

Исходное сырье

Алкидно-эпоксидная смола Э-30 (45%-ный	
раствор в ксилоле)	71,0
Двуокись титана TP	24,3
Крон свинцовый желтый	1,0
Сажа газовая	0,16
Пигмент голубой фталоцианиновый	0,16
Ксилол	3,38
Уретан Д-ГУ* (70%-ный раствор в цикло-	
гексаноне)	
-	100.0/

Приборы: шаровая мельница.

В шаровую мельницу согласно рецептуре вносят половину эпоксидной смолы Э-30 и пигмент. Перетирание ведется около 72 час., после чего берется проба для определения степени перетира. В случае получения удовлетворительных результатов добавляют вторую половину смолы и ксилол и продолжают перемещивание в течение часа. Затем проверяют сухой остаток и вязкость.

Для подгонки эмали по цвету в мельницу добавляют небольшое количество колеровочных паст. Требуемая вязкость эмали достигается введением ксилола. Эмаль фильтруют через марлю с ватой.

Эмаль предназначается для окраски изделий, эксплуатируемых в

условиях тропического климата.

Эмаль смешивается с уретаном Д-ГУ непосредственно перед употреблением. На 100 весовых частей эмали добавляется 18 весовых частей 70%ного раствора уретана Д-ГУ в циклогексаноне. При этом эмаль, смешанная с уретаном, должна быть использована в течение 5—6 час.

Эмаль разбавляется смесью ксилола и бутилацетата (1:1).

^{*} Продукт взаимодействня толуилендиизоцнаната с диэтиленгликолем.

Показатели готового Вязкость по ВЗ-4 при 18—20° Рабочая вязкость	30—70 сек. 18—20 сек. ие более 20.
Твердость через 24 час. после нанесения при 18—23° и тол	
щине слоя 20 μ . Эластичность по ШГ	не менее 0,3.

Получение эпоксидной эмали

Исходное сырье

Рецептура нелетучей части

		Типы эмал	4
Наименование компонентов	серая полуглян- цевая	черная полуглян- цевая	червая полумато вая
Эпоксидный лак ЭП-074* (считая на сухое вещество) Пигменты сухие: двуокись титана рутнльной модификацин крон светло-желтый сажа газовая моностраль голубой окись хрома тальк	1,0 0,473 0,021 0,003 0,0035 —	1,0 0,188 0,175	1,0 - 0,188 - 0,125

Рецептура эмалей в полуфабрикатах

Эпоксидный лак ЭП-074 83,3	88,88
Двуокись титана 15.8	
Г\РОН СВетло-желтый oʻz	
Сажа газовая 0,1 Моностраль	6,67
Окись хрома	
Тальк	4,4 5
- MILITY	-
100%	100%

Рецептура лака

_ cociningpu naka	
Смола Э-49 (эпоксидная)	25
TOWN WITHOUT WORK IN A STREET WAS TO A CHAPTER IN A CHAPT	20
Полиэфир № 24** (считая на сухое вещество)	5 '
BOI	10
O THURCHINGSONER	18
	18
Ксилол	24
-	100

* Высокомолекулярная эпоксидная смола с добавлением себацинового полиэфи-

** Этиленгликоль глицеринового эфнра себациновой кислоты.

186

риборы: шаровая мельница; фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу согласно рецептуре вносят пигменты и эпоксидный лак. Перетирание продолжается не менее 72 час. до получения эмали гребуемого качества. Для постановки на тип по вязкости эмаль разбавляется летучими компонентами в соответствии с рецептурой летучей части лака. По цвету постановка на тип достигается добавлением колеровочных паст, приготовленных из эпоксидного лака (73%) и соответствующего пигмента (27%).

По достижении требуемой вязкости эмаль фильтруется через два слоя

марли с ватой в фарфоровый стакан.

Эмаль предназначается для окраски приборов, используемых в условиях тропического климата.

Показатели готового продукта

Цвет и в нешний вид	
Вязкость по ВЗ-4	руется. . 30—60 сек.
Степень перетира	. н е более 25 µ.
Содержание сухого остатка	. не менее 45%.
Время высыхания при температуре 150°	. 1 час.

Работа № 18

Получение эмали на основе эпоксиэфира

Исходное сырье

Эпоксиэфир	35,62
Двуокись титана (рутил марки ТР)	27,0
Крон свинцовый желтый	
Пигмент фтало-цианиновый голубой	
Сажа газовая	
Этилцеллозольв	11,76
Ксилол	24,13
and a second	1000/

Приборы: шаровая мельница; фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу согласно рецептуре вносят 50% эпоксиэфира и пигменты (полностью). Перетирание пигментной суспензии ведется около 72 час., после чего берется проба для проверки качества перетира. В случае получения удовлетворительных результатов добавляют вторую половину эпоксиэфира и растворитель. Перемешивание продолжают в течение 2—3 час., затем проверяют сухой остаток и вязкость и ставят на тип.

Для получения эмали нужного цвета в мельницу добавляют колеровочные пасты, приготовленные на эпоксиэфире и соответствующем пигменте. До требуемого сухого остатка и вязкости эмаль разбавляется смесью кси-

лола и этилцеллозольва.

Показатели готового продукта

Степень перетира		не более 25и.
Содержание сухого остатка	_	50%
Высыхание (при 70°)		2 час.
1 вердость		0.5.
Эластичность		3 мм.
Прочность на удар		40 кг/см.

Работа № 19

Получение эпоксидно-нитроцеллюлозных эмалей

Исходное сырье

·	Серая	Желтая	Зеленая	Синяя
Алкидно-эпоксидная смола				
(45%-ная) (см. раб. № 22) .	73,4	67,0	67, 5	60,6
Дибутилфталат	_	2,9	2,0	2,6
Крон желтый свинцовый	0,82	3 0,1	15,4	
Цинковые белила			14,2	34,5
Милори			0,9	2,3
Двуокись титана (рутильная).	19,9			
Тальк	5,54	-	•	
Моностраль	0,13	****		
Сажа газовая	0,21			
_	100%	100%	100%	100%

Приборы: колба с мешалкой; шаровая мельница;

фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и крышкой.

В колбу заливают 270 г толуола, 180 г этилацетата, 45 г ацетона, 45 г бутанола, 360 г бутилацетата и вводят 100 г коллоксилина. Массу размешивают до получения однородного раствора.

Затем в шаровую мельницу вносят $670\ z$ раствора смолы (45%-ной), $301\ z$ цинковых белил, $29\ z$ дибутилфталата. Перетирают пигментную суспензию около $72\ \text{час.}$ В процессе перетирания пасту проверяют по цвету и

колеру.

624 г перетертой пигментной пасты сливается из шаровой мельницы в закрывающийся фарфоровый стакан и к ней добавляют 10%-ный раствор коллоксилина (376 г), после чего смесь перемешивают до получения однородной массы. Для постановки эмали на тип ее разбавляют смесью растворителей согласно рецептуре летучей части до вязкости 40—60 сек. по ВЗ-4 при 20°. Эмаль фильтруется.

Работа № 20

Получение термостойких кремнийорганических эмалей

Исходное сырье

	ҚО-84 белая	КО-84 красная
Кремнийорганический лак К-55*	38,6 47,6	48,8 4 3, 0
Двуокись титана	13,8	
Бутилацетат	_	
Бутанол	· <u>-</u>	
Кадмий красный		8,2
	100%	100%

Состав 10%-ного раствора смолы БМК-5

Смола БМК-5 (считая на сухую)			10,0
Бутилацетат			
Спирт ректификат			9,0
Бутанол			18,0
Толуол	•	•	18,0
		-	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;

термометр; электроплитка;

шаровая мельница.

В колбу заливают бутилацетат, бутанол, толуол, спирт этиловый и при работающей мешалке по весу вводят смолу БМК-5. Массу размешивают при температуре 60° до получения однородного раствора, не содержащего комочков нерастворившейся смолы.

После полного растворения смолы проверяется вязкость раствора, а

затем раствор фильтруется через слой ваты с марлей.

Пигментную пасту перетирают в фарфоровой шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Вначале вносят лак K-55, затем соответствующий пигмент.

Перетирание производится не менее 24 час. до степени перетира по

клину 20—25.

Затем для приготовления эмалей в шаровую мельницу с пигментной пастой добавляют раствор смолы БМК-5. Перемешивание ведут до получения однородной массы.

Эмали фильтруются через слой марли с ватой.

Эмали предназначаются для окраски с помощью пульверизатора стальных и дюралюминиевых поверхностей, длительное время эксплуатируемых при нагреве 300—350°.

^{*} Полиметилфенилсилоксановая смола.

Показатели готового продукта

Цвет по эталону	
красной эмали	18—19.
белой эмали	803—805.
белой эмали	16—30 сек.
Рабочая вязкость	12 сек.
Сухой остаток эмали:	12 cck.
красной не	менее 36,9%.
белой не	менее 38,1%.
время высыхания эмали при 18—23° не	более 3 час.
Эластичность по шкале гибкости	более 3 мм.
T	менее 0,5.
Термостойкость. Высушенная пленка эмали после	mence o,b.
выдерживания в термостате при температуре 300°	
в течение 5 час. должна иметь прочность на удар	
(по прибору У-1) не	менее 50 кг/см
Водостойкость. Пленка эмали после выдерживания в	воле в течение
24 час. должна восстанавливать внешний вид через 2 час.	DOME DIE TETAM

Работа № 21

Получение глифталевых эмалей для сельскохозяйственных машин

. Исходно	е сырье			
	Зеленая	Голубая	Фисташ- ковая	Черная
Лак глифталевый (сухой остаток				
$52\pm2\%$)	65,0	60,24	60,23	87,8
Цинковые белила	12,4	28,9	28,0	3,45
Литопон	4,0	9,66	9,44	1,15
Крон свинцовый желтый	17,6		_	
Крон свинцовый лимонный	_		2,0	
Лазурь	1,0	1,2	0.3	
Сажа нефтяная			0,03	7,6
Сиккатив (не более 8% от количест-			,	.,.
ва лака)				_
Растворители (ксилол, уайт-спирит,				
сольвент)				
	100%	100%	100%	100%

Приборы: лабораторная краскотерка;

фарфоровая чашка; фарфоровый стакан; шпатель.

Сухие пигменты перемешиваются с небольшим количеством лака в фарфоровой чашке до получения однородной массы. Затем пигментную пасту переносят на вальцы краскотерочной машины и перетирают до получения удовлетворительной степени перетира (25 по клину).

Краску разбавляют оставшимся лаком и добавляют сиккатив. Перемешивание ведут до равномерного распределения краски в лаке, что контролируется по чистоте пленки лака, налитого на стеклянную пластинку Эмаль проверяется по вязкости и в случае несоответствия разбавляется ксилолом (или уайт-спиритом, или сольвентом).

Эмаль фильтруется через многослойный фильтр из марли с ватой в фарфоровый стакан.

Эмали предназначаются для окраски сельскохозяйственных машин.

Показатели готового продукта

Вязкость при температуре 18—20° по ВЗ-4:	
для черной эмали	не менее 23 сек;
для всех остальных	не менее 32 сек.
Время практического высыхания при температуре 80°:	•
для черной эмали	4 часа;
для остальных	1,5 часа.
	не более 1 мм.
Прочность пленки на удар	50 кг/см.

Работа. № 22 Получение пентафталевых эмалей

Исходное сырье

	Белая	Голубая	Красная	Светло- зеленая
Лак пентафталевый (52 ± 2%-ный).	49.7	63,7	85,3	72,6
Цинковые белила	25,1	33,7		8,3
Двуокись титана	25,2			
Лазурь		2,6		
Пигмент алый		•	14,7	
Крон свинцовый лимонный	_	_		17,4
Моностраль				1,7
Сиккатив (не более 10% от коли-				
чества лака)			_	
Растворитель (не более 20%)			_	
	100%	100%	100%	100%

Приборы: лабораторная краскотерка; фарфоровая чашка; фарфоровый стакан; шпатель.

Сухие пигменты перемешиваются с небольшим количеством лака в фарфоровой чашке до получения однородной пасты. Затем пигментная паста перетирается на краскотерочной машине до получения нужной дисперсности (20—25µ). Краску разбавляют оставшимся лаком и добавляют сиккатив. Перемешивание ведут до равномерного распределения краски в лаке, что контролируется по чистоте пленки лака, малитого на стеклянную пластинку. Эмаль проверяется по вязкости и в случае несоответствия разбавляется ксилолом (или уайт-спиритом, или сольвентом).

Фильтруется через фильтр из марли с ватой.

Эмали предназначаются для окраски металлических поверхностей, подвергающихся атмосферным воздействиям.

-	
Показатели готового продукта	
Вязкость эмалей при 18—20° по ВЗ-4	
Работа № 23	
Получение акриловой эмали	
Исходное сырье	
Смола БМК-5 (80%-ная)	
Показатели готового продукта	
Цвет белый. Степень перетира не более 20µ. Вязкость по ВЗ-4 при 18—23° 20—24 сек. Сухой остаток не менее 20%. Время высыхания при 100—110° 1 час. Твердость (по маятниковому прибору) 0,45.	
В. ГРУНТЫ, ШПАТЛЕВКИ	
Работа № 1 Получение грунта для окраски резиновых изделий Исходное сырье	
Смола БМК-5 10,4 Меламино-формальдегидная смола (50%-ный раствор) (см. раб. № 33) 3,24 Двуокись титана 14,6 Бутилацетат 35,86 Бутанол 14,4 Толуол 14,4 Спирт 7,1 100%	
100	

Приборы: колба с обратным холодильником и мешалкой; термометр; шаровая мельница; водяная баня.

В колбу с обратным холодильником, снабженную мешалкой и обогревом, вносят 35,84 ε бутилацетата, 14,4 ε бутанола, 14,4 ε толуола и 7,1 ε спирта. Затем постепенно вносят 10,4 ε смолы БМК-5 и поднимают температуру до 60°. Перемешивают массу до полного растворения смолы.

В шаровую мельницу вводят 82,16 г раствора смолы БМК-5 и 14,6 г двуокиси титана, смесь растирают до получения степени перетира не ниже 15µ. Затем добавляют 3,24 г меламино-формальдегидной смолы и перемешивают в течение часа.

Грунт фильтруют.

Показатели готового продукта

Цвет Вязкость по ВЗ-4 Рабочая вязкость (До рабочей вязкости грунт разводится смесью растворителей:	не более 30 сек. 12 сек.
бутилацетат	50 20 20 10 10%)
TT	не более 15 мин. не менее 0,4. 3 мм. не менее 40 ке/см

Работа №2

Получение поливинилбутирального грунта

Исходное сырье

Поливинилбутираль лаковый средневязкий (7—10 сп)	9,0
Крон цинковый	12,3
Сажа газовая	0,2
Тальк	1,7
Этиловый спирт ректификат	57.6
Бутанол технический	19,2
Dylanon temm teenin	
	100%

Приборы: шаровая мельница.

Все компоненты согласно рецептуре вносят в шаровую мельницу. Для перетирания следует применять только фарфоровые мельницы с фарфоровыми шарами или галькой. Использование металлических мельниц и шаров для перетирания грунта не допускается.

Перетирание ведут в течение 72 час. до достижения необходимой сте-

пени дисперсности.

Перед применением в грунт вводится кислый разбавитель в количестве 25% от веса грунта. Состав разбавителя: о-фосфорная кислота (85%-ная)— 18%; дистиллированная вода —16%; изопропиловый спирт (99%-ный) —

Грунт предназначается для покрытия стали и дюралюминия при помощи пульверизатора. Слой грунта перекрывается антикоррозионной эмалью № 27-Т.

Показатели готового продукта

Цвет покрытия	
Вязкость по ВЗ-4 при 18—909	защитно-зеленый.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20° Сухой остаток Время практического высыхания практического высыхания	
Эластичность пленки грунта (по шкале НИИЛК)	3 0 мин.
WINTER HISTORIA THE	
через трое суток	
	1 1/1/

Работа №3

Получение эпоксидно-меламиновых грунтов

Исходное сырье

·		
	Красн	ый Желтый
Эпоксидно-меламиновый лак (43,2%	ный) 66,5	5 69,8
Крон цинковый	\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 7,2	
Цинковые белила Сурик железици	$\cdots \cdots 7,2$	
Сурик железный Тальк	• • • • • • • 11,9	
		7,5
Этилцеллозольв	· · · · —	
	100 9	100 %
	-меламинового лака	•
Смола Э-41	· · · · · ·	36,0
Меламино-формальдегидная смола (В Этилцеллозольв	%-ная)	14.4
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	49,6
TT -		100 %

Приборы: колба с мешалкой; шаровая мельница,

В колбу на 1000 мл согласно рецептуре вносят растворители, затем при работающей мешалке предварительно раздробленную на мелкие кусочки смолу Э-41* и меламино-формальдегидную смолу. Смолы перемешиваются до полного растворения. Полнота растворения смол проверяется по внешнему виду раствора и по пленке на стекле в проходящем свете. После полного растворения смол определяется вязкость основы.

Затем в шаровую мельницу помещают полученную основу и пигменты. Пигментную суспензию перетирают не менее 72 час., после чего берется проба для проверки степени перетира (25 μ). В случае получения удовлетворительных результатов проверяют вязкость и ставят грунт на тип.

Для постановки грунта на тип по вязкости грунт разбавляют этилцеллозольвом. После добавления растворителя грунт перемешивается не менее 20 мин.

Грунт фильтруется через слой ваты и два слоя марли.

Работа №4

Получение эпоксидной шпатлевки

Исходное сырье

Эпоксидная смола Э-40*, дибутилфталат, красный железоокисный пигмент, тальк, этилцеллозольв.

Рецептура шпатлевки

Эпоксидная смола	9-4 0	(100	%-на	я)						•	44 ,5
Дибутилфталат Красный железоокио Тальк	лыи	III MIN	RIGHT								7,95 3,45
AUDIDIA											04.10
Этилцеллозольв .	• •	. •	• •	• •	• •	•	•	•	•	•	10,00
											100 %

Приборы: колба с мешалкой;

фарфоровый стакан; лабораторный смеситель;

лабораторная краскотерочная машина.

В колбу согласно рецептуре заливают этилцеллозольв, дибутилфталат, вводят предварительно нагретую до 60—70° эпоксидную смолу и перемешивают до получения однородного раствора.

Раствор смолы фильтруется через два слоя марли.

Для приготовления замеса пигментов с раствором эпоксидной смолы Э-40 в смеситель согласно рецептуре вносят раствор эпоксидной смолы и затем небольшими порциями при перемешивании добавляют красный железоокисный пигмент и тальк. Смесь перемешивается до полного смачивания пигментов связующим.

Пигментная паста пропускается через краскотерочную машину не

менее трех раз.

Шпатлевка применяется для выравнивания металлических поверхностей.

Показатели готового продукта

Время высыхания при 70° 4 час. сушкої	(с предварительной и на возлухе 2—
Максимально допустимое время урамочия	•
Сухой остаток	
Эластичность (по Эриксену) Прочность на удар	^
	50 <i>кг/см</i> .

^{*} Эпоксидиая низкомолекулярная смола (см. раб. № 22, гл. III).

^{*} Эпоксидиая смола среднемолекулярного веса (см. раб. № 23, гл. III).

Поличение полиуретановой грунт-эмали

Исходное сырье

Крон цинковый																						8,15
Тальк																						8,15
Железный сурик	•	٠.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		÷		-	•	:	:	• .		18,2
Полиэфир (50%-1 разд. A)	Ш	И.	pac	CTE	3OF) B	Ц	ИK.	ЛO	rer	(Ca	HC	не	2) (CM	Ι.	pa	б.	N	<u>•</u> 1	3,	
разд. А)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	65,5
~	_																					100 %

Продукт 102-Т (толуилендиизоцианат)*.

Приборы: шаровая мельница; фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу вносят сухие пигменты и раствор полиэфира и перетирают не менее 48 час. до получения удовлетворительной степени перетира (15μ). Готовый грунт фильтруют через несколько слоев марли с ватой.

Перед употреблением в состав грунта вводится продукт 102-Т. Срок годности грунта после введения продукта 102-Т—5 час., так как ввиду высокой реакционной способности продукта 102-Т наступает быстрое желатинирование.

Грунт предназначается для двухслойного покрытия стальных поверхностей. Первый слой очень тонкий, второй слой грунта наносится через 20 мин. после нанесения первого.

Показатели готового продукта

Цвет	коричневый.
ризатором) Время полного высыхания при 18—20° Твердость (по маятниковому прибору)	1 vac
Эластичность Водостойкость. Грунт после выдерживания в воде в течение 10 суток остается без изменения.	не менее 1 мм.
Дисперсность	15μ.

Работа №6

Получение грунт-шпатлевки на основе низкомолекулярной эпоксид-* ной смолы (красного цвета)

Исходное сырье

Эпоксидная смола низкомолекулярная							44,5
диоутилфталат			_	_	_	_	7,95
landk			_	_	_	_	34,1
Красный железоокисный пигмент	•	•	•	•	•	•	3,45
Этилцеллозольв	•	•	•	•	•	•	10,0
							100 %

Гексаметилендиамин (50%-ный спиртовой раствор)**.

Приборы: колба с мешалкой; водяная баня: фарфоровый стакан;

лабораторная краскотерка;

электроплитка.

В колбу отвешивают 10 ε этилцеллозольва, 7,95 ε дибутилфталата, 44,5 ε эпоксидной смолы Э-40, предварительно подогретой до 60-70°, и смесь перемешивают непрерывно работающей мещалкой до получения однородного раствора. Растворение ведут при температуре 60-70°.

Замес пигментов с раствором эпоксидной смолы приготовляют в фар-

форовом стакане.

Сухие пигменты перемещивают до полного смачивания их связующим и получения однородной массы замеса. Пигментную пасту перетирают на лабораторной краскотерочной машине и пропускают через нее не менее

Отвердевание шпатлевки достигается введением в нее непосредственно перед употреблением 50%-ного раствора отвердителя — гексаметилендиамина в количестве 8,5 г на 100 г шпатлевки с последующим тщательным пе-

ремешиванием.

Шпатлевка применяется для выравнивания металлических поверхностей и наносится на поверхность изделия при помощи шпателя, кисти

или пульверизатора*.

Время практического высыхания шпатлевки с отвердителем при нанесении на поверхность слоем толщиной 0,5 мм при 60-70°-5-7 час., при 18—23°—24 час.

Работа №7 Получение цветных сухих вальцованных паст (СВП)

Исходное сырье Черная Белая Желтая Синяя 56.0 26.5 26.544.5 13.0 13.0 18,0 7.0 Парафенилендиамин Цинковые белила..... Крон свинцовый желтый 30,0 100 % 100 % 100 % 100 %

Приборы: смеситель с мешалкой (400—500 об/мин); корзинчатая центрифуга и шнек-пресс; фрикционные вальцы; дробильный аппарат.

В смеситель, снабженный мешалкой, заливают 8-10-кратное количество водопроводной воды по отношению к весу сухого коллоксилина и при работающей мешалке вносят обезвоженный коллоксилин.

[•] Вводится в количестве 16 г на 100 г грунта перед употреблением. ** Вводится в количестве 8,5 г на 100 г эмали непосредственно перед употребле-

^{*} При нанесении кистью или пульверизатором шпатлевка после добавления отвердителя разбавляется этилцеллозольвом до вязкости 24-26 сек. по ВЗ-4.

Размешивание продолжается 10 мин. Не останавливая мешалки, вводят эмульсию олеата меди и эмульсию дибутилфталата в горячей воде при температуре 55—60°. Затем снова размешивают смесь в течение 10 мин. Полученную массу отделяют от воды на корзинчатой центрифуге. В отжатой массе должно быть не более 25% влаги. Отжатую массу измельчают на шнек-прессе. В полученных таблетках содержание влаги должно быть 10—15%.

Таблетки вальцуются на горизонтальных вальцах с фрикцией 10:11 при температуре 65—75°. Толщина листа должна быть не более 2 мм. Валь-

цевание проводится в течение 12 мин.

Снятый лист изолируют полотном и подают на файн-вальцы для раскатки до толщины 0,4—0,6 мм и затем измельчают на специальном дробильном

Содержание влаги в готовой СВП не более 1,5%.

Сухие вальцованные пасты применяются в производстве эмалей для легковых автомашин.

Методические указання

В главе IV дается методика проведения лабораторных работ (42 работы) по важнейшим типам современной лакокрасочной продукции. Работы составлены с учетом использования типового лабораторного оборудования или же опытных полузаводских установок.

В качестве обязательных работ студент выполняет лабораторные задания по изготовлению: а) лаков, б) водоэмульсионных красок, в) эмалей, г) грунтов и шпатлевок в количестве не менее одной-двух работ по каждому

виду лакокрасочных материалов.

Задания выбираются с учетом практического опыта и характера производства на месте основной работы студента.

Полученные продукты испытываются по показателям, которые приводятся в конце каждой работы.

Основное внимание студентов при выполнении лабораторных работ

этого раздела должно быть обращено на следующие моменты:

- 1. Принципы построения рецептуры связующей основы, наполнителей, растворителей, разбавителей и пластификаторов. Студент должен самостоятельно выполнять расчет вносимых компонентов сырья, исходя из рецептуры, выраженной в весовых частях или в процентах, и обосновать целесообразность рецептуры в зависимости от условий эксплуатации готового продукта.
- 2. Проследить взаимосвязь рецептуры по отдельным компонентам со свойствами готового продукта.
- 3. Обосновать оптимальную схему технологического процесса, режим работы отдельных аппаратов и определить пофазный контроль производ-
- 4. Составить материальный баланс и рассчитать выход основного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

Дрииберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ. Госхимиздат,

Шампатье Г. Химия лаков, красок и пигментов, т. І. Госхимиздат, 1960. Лакокрасочные материалы. Справочник. Госхимиздат, 1961.

ОГЛАВЛЕНИЕ

The management of the state of	Crp.
Предисловие	. 3
Глава I. Методы испытания исходного сырья (мономеров), полупроду	
готовых полимерных материалов	KIOB M
А. Физико-химические методы анализа	E
1. Определение внешнего вида продукта	. 5 . · 5
2. Определение цвета продукта	. 5
3. Определение прозрачности и отстоя масел.	. o . 6
4. Определение растворимости	. 6./
5. Определение содержания влаги в продукте	
6. Определение удельного веса	. 6
7. Определение вязкости	. 7
	. 8
8. Определение коэффициента рефракции	. 9
9. Определение зольности продукта	. 9
10. Определение содержания летучих веществ	. 10
11. Определение скорости испарения растворителей	. 10
12. Определение температуры размягчения	. 11
13. Определение температуры каплепадения	. 12
14. Определение температуры плавления и застывания	. 12
15. Определение пенетрации (проннцаемости) смол	. 13
16. Определение времени отвердевания смол	. 14° . 15
Б. Химические методы анализа	. 15 . 15
1. Определение кислотного числа и числа омыления	. 15 . 17
2. Определение йодного числа	. 17 . 18
3. Определение бромного числа	
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	. 18
5. Определение кислородного числа	. 19 . 19
6. Определение содержания перекисей	. 19
• • •	. 20
8. Определение содержания неомыляемых веществ	. 20 . 20
Методические указания	. 20 . 20
Литература	. 20
Глава II. Анализ основных видов сырья, 'применяемого при получении н	лленко-
образующих веществ, лаков и красок	
1. Анализ многоатомных спиртов и их производных	. ` 21
2. Анализ кислот, их ангидридов и эфиров	27
3. Анализ фенолов	. 43
4. Анализ азотсодержащих соединений	. 50

4	
\ 5. Анализ непредельных углеводородов и их производных	5 5
6. Анализ перекисных соединений и вспомогательных материалов	58
7. Анализ смол	62
8. Методы определения функциональных и концевых групп	65
9. Анализ растворителей	6 8
Методические указания	69
Литература	71
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
лава III. Методы синтеза высокомолекулярных соединений лакокрасоч-	· ·
ного назначения	73
BOIO INCOMPANIA	10
А. Синтез поликонденсациониых смол	77
1. Смолы на основе эфиров канифоли	77
Работа № 1. Получение глицеринового и пентаэритритового эфиров ка-	
нифоли	77
Работа № 2. Получение канифольно-маленновой смолы	7 8
2. Полиэфириые (алкидные) смолы	79
Работа № 3. Получение алкидной смолы, модифицированной канифолью	83
Работа № 4. Получение полиэфира для модификации эпоксидиой смолы.	84
. Работа № 5. Получение полиэфира на касторовом масле для модифи-	
кации эпоксидиой смолы	84
· Работа № 6. Получение глифталевой смолы для акрилового сополи-	
мера	85
Работа № 7. Получение алкидной (резиловой) смолы методом плавления	86
Работа № 8. Изготовление алкидной смолы азеотропным методом	86
Работа № 9. Изготовление алкидной смолы с касторовым маслом	87
Работа № 10. Изготовление пентафталевого алкида	88
Работа № 11. Получение невысыхающего касторового глифталя	89
Работа № 12. Получение глифталевой смолы на основе изофталевой	
кислоты	90
Работа № 13. Синтез гидроксилсодержащего этиленгликолыглицерино-	
вого полиэфира себацииовой кислоты	91
Работа № 14. Получение смол из кремнийорганических соединений	91
3. Феноло-формальдегидиые смолы	92
Работа № 15. Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой	
среде (получение новолака).	96
Работа № 16. Поликонденсация фенола с формальдегидом (получение резола)	96
Работа № 17. Синтез феноло-формальдегидной смолы (эмульсиониой) на	90
	97
Работа № 18. Синтез феноло-формальдегидиой смолы, модифицирован-	
ной тунговым маслом	98
Работа № 19. Получение крезоло-формальдегидной смолы	101
Работа № 20. Синтез тетраалкоголя дифенилолпропана (продукта конден-	
CH ₃	
сации дифенилолпропана НО	
CH ₃	
	0 1
	U I
Работа № 21. Синтез максимально бутанолизироваиного тетраалко- голя дифенилолпропана — МБП (продукта бутаиолиза-	
ции тетраалкоголя дифенилолпропана)	103
4. Эпоксидные смолы	104
D 6 10 00 17	106
Работа № 23. Получение эпоксидной смолы среднего молекулярного	
веса	107
Работа № 24. Получение эпоксидной смолы более высокого молеку-	
лярного веса	108

	Работа	№	25.	. Получение высокомолекуляриой эпоксидиой смолы . 109
				Получение модифицированной эпоксидной смолы (1-й вариант)
				Получение модифицированной эпоксидной смолы (2-й вариант)
				Получение иизкомолекулярной эпоксидной смолы (эмульсионной)
				Получение эпоксидной смолы среднего молекуляриого веса эмульсионным методом
				Получение высокомолекулярной эпоксидной смолы (из эмульсионной)
	Работа	№	31.	Получение эпоксидных эфиров в среде растворителя 115
5.	Азотсод	церъ	каш	цие смолы (мочевино- и меламиио-формальдегидные) 116
-1				Сиитез мочевино-формальдегидиой смолы, модифицированиой бутанолом
				Синтез меламино-формальдегидиой смолы, модифицирований бутанолом
				ризационных смол
1.	Поливи	(HHJ	паце	етатные эмульсии
	Работа	N₀	1.	Получение поливинилацетатиой эмульсии
2.	Сополи	мер	ыв	винилхлорида с винилацетатом и другими моиомерами 123
	Работа	Nè ·	2.	Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (в растворителе)
				Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (эмульсионный метод)
				Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (частично омыленного)
	Работа	Νº	5.	Получение сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром и сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфи-
2	Попож	- T I M C		ром и метилакрилатом
				по хлорированияя поливинилхлоридная смола
4	Акрили	OBL	е л	олимеры и сополимеры
-	Работа	No	7	Получение акриловых полимеров
	Раб ота	№	8.	Получение сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом
	Работ а	№	9.	Получение сополимера диметилвинилэтинилкарбинола с метил- и бутилметакрилатом
	Работа	No	10.	. Получение иепредельного эфира многоатомных спиртов 135
	Работа	No	11.	Получение алкидно-акрилового сополимера 136
5.				ольные и алкидно-стирольные смолы
				Получение масляно-стирольной смолы
				Получение алкидно-стирольной смолы
6				насыщенного полиэфира
				Получение ненасыщенного полиэфира и лака на его
				основе
٠,				
r i				Получение стирольно-бутадиенового сополимера 142
B. 1	масла (п	iper	ари	ированные) и сиккативы
				Рафинация масла
				Получение полимеризованного масла
				Получение оксидированного масла
¥	Pacoma	JV2	.4.	Получение дегидратированного касторового масла 147
	Pacoma	1/0	ð.	Получение маленнизированного тунгового масла 148
				Получение изомеризованных жириых кислот и растительных масел
√	ravoma	145	1.	Получение сиккативов